Ueber

Meta-, Para- und Ortho-Chlorchinolin

und

Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen naturwissenschaftlichen Facultät

der Eberhard-Carl-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Jacob Bodewig
aus Köln a. Rhein.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1885.

Vorliegende Arbeit wurde in dem organischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. A. Michaelis an der technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt. Diesem meinem hochverehrten Lehrer, sowie insbesondere dem Herrn Dr. W. La Coste, unter dessen specieller Leitung und wirksamster Unterstützung in Rat und That die Arbeit ausgeführt wurde, ebenso wie den Herrn Prof. Dr. A. Arzruni und Dr. C. Bodewig, welche die Freundlichkeit hatten, mich in mineralogisch-krystallographischen Untersuchungen auf das hülfreichste zu unterstützen, spreche ich auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aus.

Vom Chinolin $C_9H_7N = C_6H_4 \begin{cases} 1) & N = CH \\ 2) & CH = CH \end{cases}$, lassen sich, da jedes seiner Wasserstoffatome dem Stickstoff gegenüber eine andere relative Stellung einnimmt, 7 isomere Monosubstitutionsproducte ableiten und zwar drei, bei welchen die Ersetzung im Pyridinring, vier, bei denen sie im Benzolring stattfindet. Schon bei den Disubstitutionsproducten ist die Zahl der Isomeren eine bedeutend grössere; die Theorie lässt 21 Verbindungen vorhersehen, bei denen zwei gleiche Atome oder Atomgruppen für Wasserstoff an den Platz treten, und 42 Isomere, bei welchen die Substituenten verschieden sind.

Von keinem Chinolinderivat, auch nicht aus der Reihe der Monoverbindungen, sind bis jetzt die sämmtlichen, theoretisch möglichen Isomeren erhalten worden; selbst bei den Methylchinolinen $C_9H_6N \cdot CH_3$, der am eingehendsten untersuchten Gruppe von Monosubstitutionsproducten, fehlt noch eine der beiden isomeren Verbindungen, welche aus m-Toluidin unter Anwendung der Skraup'schen Chinolinreaction hervorgehen können.

Aus der Reihe der Monochlorsubstitutionsproducte, deren einige den Gegenstand der nachstehenden Untersuchung bilden, waren bis vor kurzem nur drei bekannt, nämlich das durch Substitution im Pyridinring hervorgehende α-Chlorchinolin

$$C_6H_4 \begin{cases} 1) & N = CCl \\ 2) & CH = CH \end{cases},$$

welches Friedländer und Ostermaier[1]) durch Erwärmen von Oxycarbostyril oder Carbostyril mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhalten haben, ferner das von La Coste[2]), sowie von Skraup und Tennenbaum[3]), aus p-Chloranilin erhaltene p-Chlorchinolin

$$C_6H_3\begin{cases} 1)\ N = CH \\ 2)\ CH = CH, \\ 4)\ Cl \end{cases}$$

bei welchem das Chloratom im Benzolring des Chinolins für Wasserstoff an den Platz getreten ist, und schliesslich ein Monochlorchinolin von unbekannter Constitution, welches sich nach Kretschy[4]) durch Einwirkung eines Gemenges von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Kynurin bildet.

Dichlorsubstitutionsproducte des Chinolins kennt man bis jetzt nur vier; unter diesen nimmt das von Baeyer[5]) dargestellte α-β-Dichlorchinolin

$$C_6H_4\begin{cases} 1)\ C = CCl \\ 2)\ CH = CCl \end{cases}$$

ein besonderes Interesse in Anspruch, weil seine Bildung aus Hydrocarbostyril, dem Anhydrid der o-Amidophenylpropionsäure, beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid der erste experimentelle Beweis für die Richtigkeit der gebräuchlichen Chinolinformel war, welche der schon vor längerer Zeit von Körner ausgesprochenen Vermutung Ausdruck gibt, dass das Chinolin als Naphtalin

---

1) Ber. d. chem. Ges. XV. 335.

2) Ber. d. chem. Ges. XV. 559.

3) Ber. d. chem. Ges. XV. 894.

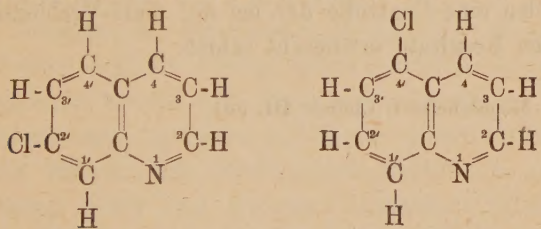
4) Monatsh. f. Chemie II. 77.

5) Ber. d. chem. Ges. XII. 460, 1320; vergleiche Baeyer und Jackson, Ber. d. chem. Ges. XIII. 117.

aufgefasst werden könne, indem ein dreiwertiges Stickstoffatom eine in α Stellung stehende Methingruppe ersetzt.

Zur Erzeugung von Chlorderivaten des Chinolins hat von den einer allgemeineren Anwendung fähigen Chinolinreactionen bis jetzt nur das Verfahren von Skraup[1]) Verwendung gefunden, welches sich auf die gleichzeitige Einwirkung von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure auf Anilin oder dessen Abkömmlinge gründet und die Darstellung von im Benzolkern des Chinolins substituierten Derivaten ermöglicht. Dieses Verfahren lässt sich auch auf die drei isomeren Chloraniline ausdehnen, liefert aber bei der ortho-Verbindung, in Folge eintretender Verharzung, nur eine geringe Ausbeute; am besten verläuft die Reaction beim p-Chloranilin, giebt jedoch auch bei der meta-Verbindung ein befriedigendes Resultat.

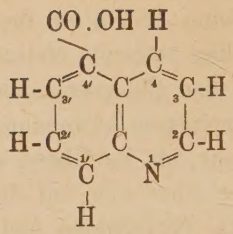
Unter den Chlorchinolinen, welche aus den drei isomeren Chloranilinen hervorgehen, verdient namentlich die meta-Verbindung einiges Interesse, weil sie, wie sich unter Berücksichtigung der Formel des m-Chloranilins leicht ergibt, in zwei isomeren Modificationen von der Zusammensetzung



entstehen kann. Nach Schlosser und Skraup[2]), welche gelegentlich ihrer Untersuchung der aus m-Amidobenzoësäure entstehenden m-Chinolincarbonsäure zuerst auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht haben, kommt der von ihnen untersuchten Säure, ihren Eigenschaften zu Folge, höchst wahrscheinlich die durch die Formel:

1) Monatshefte für Chemie I. 316 u. II. 141—158.

2) Monatshefte f. Chemie II. 537.



ausgedrückte Constitution zu, für welche allerdings ein experimenteller Beweis bis jetzt nicht erbracht worden ist.

Obgleich Skraup[1]) auch aus dem m-Toluidin nur ein m-Methylchinolin erhalten konnte, erscheint doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei andern m-Derivaten des Anilins, die sich leicht in Chinolinverbindungen überführen lassen, die beiden, theoretisch möglichen Isomeren nebeneinander entstehen; es wurde deshalb das aus m-Chloranilin entstehende Product in erster Linie und namentlich in der angedeuteten Richtung einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Auf die beiden isomeren Chlorchinoline wurde die Untersuchung besonders deshalb noch ausgedehnt, weil in einigen Fällen eine Controlle der bei der meta-Verbindung gewonnenen Resultate erwünscht schien.

---

1) Monatshefte f. Chemie III. 381.

I. Meta-Chlorchinolin.

Darstellung des zur Gewinnung von m-Chlorchinolin erforderlichen m-Chlornitrobenzols, beziehungsweise m-Chloranilins.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des m-Chlorchinolins diente das m-Chloranilin $C_6H_4 \begin{cases} 1) NH_2 \\ 3) Cl \end{cases}$, welches sich durch Reduktion des beim Chlorieren von Nitrobenzol entstehenden m-Chlornitrobenzols, $C_6H_4 \begin{cases} 1) NO_2 \\ 3) Cl \end{cases}$ leicht in grösserer Menge erhalten lässt.

Das m-Chlornitrobenzol wurde nach dem von Beilstein und Kurbatow[1]) angegebenen Verfahren gewonnen: durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in erwärmtes Nitrobenzol, dem ein Fünftel seines Gewichtes Antimonchlorür zugesetzt worden war. Das durch wiederholtes Waschen mit Natronlauge, Salzsäure und Wasser gereinigte Reaktionsprodukt lieferte, der fraktionierten Destillation unterworfen, neben höher und niedriger siedenden Anteilen eine grössere Menge eines zwischen 230° und 240° siedenden Oeles, welches der Hauptsache nach aus m-Chlornitrobenzol bestand. Die Verbindung wurde durch Einstellen des Oeles in eine Kältemischung zum Erstarren gebracht, durch Absaugen von den flüssigen Anteilen getrennt und zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert; man erhielt sie auf diese Weise in langen, schmalen, hellgelben Tafeln,

---

1) Annalen der Chemie 182, 102.

deren Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Laubenheimer[1]) zwischen 44° und 45° gefunden wurde.

Zur Umwandlung in m-Chloranilin $C_6H_4 \begin{cases} 1) NH_2 \\ 3) Cl \end{cases}$, wurde das durch Krystallisation gereinigte m-Chlornitrobenzol mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss übergossen und nach und nach etwas mehr als die zur Reduktion nötige Menge granuliertes Zinn hinzugefügt. Sobald der Nitrokörper vollständig in Lösung gegangen war, gab man Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, destillierte die freie Base mit den Wasserdämpfen über und trocknete sie, nach dem Abtrennen des wässerigen Destillates mit geschmolzenem Aetzkali. Bei der Destillation ging ein Theil des erhaltenen basischen Oeles bei 230°, dem von Beilstein und Kurbatow[2]) festgestellten Siedepunkte des m-Chloranilins über; dabei siedete aber ein grosser Teil unterhalb und oberhalb dieser Temperatur und lieferte selbst bei wiederholten vorsichtigen Fraktionierungen nur unbedeutende Mengen an reinem m-Chloranilin.

Um die Verbindung aus den niedriger siedenden Anteilen abzuscheiden, werden diese mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das m-Chloranilin in sein in kaltem Wasser schwer lösliches Sulfat überführt, das sich leicht durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser noch weiter reinigen lässt.

Die höher siedenden Anteile, welche chlorreichere Derivate des Anilins enthalten, werden mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft; wird dann der hinterbleibende Rückstand mit Wasser behandelt, so geht salzsaures m-Chloranilin in Lösung, während das Salz des Dichloranilins, unter Abscheidung der freien Base Zersetzung erleidet. Aus dem so gewonnenen salzsauren und schwefelsauren Salz

1) Ber. d. chem. Ges. VIII. 1622.

2) Annalen der Chemie 176, 45.

wird das m-Chloranilin durch Zusatz von Alkali abgeschieden und in der oben angegebenen Weise weiter behandelt.

Darstellung des m-Chlorchinolins.

Das m-Chloranilin lässt sich mit Hülfe der Skraup'schen Reaktion zur Darstellung von Chinolin- aus Anilin-Derivaten[1]), jedoch unter Anwendung von Nitrobenzol an Stelle des der Base entsprechenden Chlornitrokörpers, leicht in folgender Weise in m-Chlorchinolin überführen: 40 gr m-Chloranilin beziehungsweise 50 gr des schwefelsauren Salzes werden mit 120 gr Glycerin, 120 gr concentrirter Schwefelsäure und 25—30 gr Nitrobenzol in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler auf dem Sandbad erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt eine ziemlich stürmische Reaktion ein, bei deren Beginn man die Flamme und, wenn die Einwirkung zu heftig werden sollte, auch das Sandbad entfernt. Sobald das einige Zeit andauernde, lebhafte Sieden des Reaktionsgemisches nachlässt, beginnt man von neuem zu erhitzen und führt durch etwa 3stündiges Kochen des Kolbeninhaltes die Einwirkung zu Ende. Das dunkelbraune dickflüssige Reaktionsprodukt wird mit viel Wasser verdünnt, durch Destillation von überschüssigem Nitrobenzol befreit, und, nach Zusatz von Natronlauge bis zur stark alkalichen Reaktion, in einer eisernen Retorte, die mit einem Schlangenkühler verbunden ist und in welche gleichzeitig überhitzter Wasserdampf eingeleitet wird, abermals der Destillation unterworfen, wobei das entstandene m-Chlorchinolin als gelblich gefärbtes Oel mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Base wird mittelst eines Scheidetrichters von dem überstehenden Wasser abgetrennt, welches nur eine kleine Menge derselben gelöst hält, die ihm durch Ausschütteln mit Aether entzogen, oder die, was bei der grossen Menge des wässerigen

---

1) Monatsh. f. Chemie I. 316 und II. 141—158.

Destillats vorteilhafter ist, durch Verdampfen auf dem Wasserbade unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als Sulfat gewonnen werden kann.

Zur Reinigung löst man das m-Chlorchinolin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und kocht die mit einer grössern Menge Wasser versetzte Lösung des schwefelsauren Salzes so lange unter zeitweiligem Zusatz von gepulvertem Kaliumdichromat, bis dieses nicht mehr reducirt wird, und der, namentlich zu Anfang auftretende, wahrscheinlich von der Zersetzung anhängenden Chloranilins herrührende, chinonartige Geruch der Flüssigkeit verschwunden ist. Durch dieses Verfahren werden alle in dem Rohprodukt vorhandenen Verunreinigungen zerstört, während das m-Chlorchinolin auch durch längeres Erhitzen mit dem Oxydationsgemisch keine nennenswerte Veränderung erleidet. Beim Erkalten der heiss filtrierten, mit einem genügenden Ueberschuss von Chromsäure, beziehungsweise Kaliumdichromat und Schwefelsäure versetzten Lösung scheidet sich der grösste Teil der Base als schwer lösliches saures chromsaures Salz $(C_9H_6NCl)_2H_2Cr_2O_7$, in feinen goldgelben Nadeln aus, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge, aus der sich beim Concentrieren noch weitere Mengen des Salzes erhalten lassen, mit kaltem Wasser gut abgewaschen werden. Die in den letzten Mutterlaugen noch vorhandene Base lässt sich nach Zusatz von überschüssigem Alkali durch Destillation mit den Wasserdämpfen gewinnen.

Um das gereinigte m-Chlorchinolin aus dem Dichromat abzuscheiden, verteilt man das Salz in Wasser, fügt Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, nimmt die als Oel ausgeschiedene Base mit Aether auf und unterwirft sie nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kalihydrat der fraktionierten Destillation; sobald der Aether entfernt ist, steigt die Temperatur rasch und der grösste Teil des Produktes geht zwischen 260° und 270° über. Auch hierbei zeigte sich, dass trotz der Anwendung von Nitrobenzol an

Stelle von m-Chlornitrobenzol bei der Skraup'schen Reaction, keine Spur von Chinolin entsteht, wie schon La Coste[1]) bei der synthetischen Darstellung verschiedener Chinolinderivate gezeigt hat.

Bei wiederholter Destillation erhält man das m-Chlorchinolin als farbloses, zwischen 264° und 266° siedendes, stark lichtbrechendes Oel, welches beim Stehen am Licht, schneller noch bei Luftzutritt gelb bis bräunlich wird. Ganz reines, aus mehreremals umkrystallisiertem dichromsaurem Salz dargestelltes m-Chlorchinolin, welches zwischen 264°—266° siedete, wurde, als es bei Wintertemperatur durch eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz abgekühlt wurde, bei —18° bis —20° vollkommen fest; sobald aber die Temperatur über 0° steigt, schmilzt der grösste Teil wieder. Sorgt man dafür, dass während des Schmelzens die flüssigen Anteile sofort ablaufen können, so erhält man die Verbindung in vollkommen farblosen Nadeln, welche sich durch vorsichtiges Ausbreiten auf Fliesspapier von der noch anhaftenden Flüssigkeit befreien lassen.

Eigenschaften des m-Chlorchinolins.

C_9H_6NCl[2]).

Das vollkommen reine m-Chlorchinolin bildet lange, dicke farblose Nadeln, welche bei 30°—32° schmelzen, sich schon bei Handwärme verflüssigen und unzersetzt bei 264°—265° sieden; es besitzt einen nicht unangenehmen, starken, chinolinähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack. Mit den Wasserdämpfen ist es schwerer flüchtig als Chinolin; in Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alcohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Das m-Chlorchinolin vereinigt sich mit Säuren zu gut krystallisierten Salzen, ist jedoch eine schwächere Base als

1) Ber. d. chem. Ges. XV. 557.

2) Vorl. Mitteilung, Ber. d. chem. Ges. XVII. 926.

Chinolin, was daraus hervorgeht, dass die meisten seiner Salze schon durch Kochen mit Wasser teilweise in ihre Componenten zerlegt werden. Aus ihrer Lösung in Eisessig wird die Verbindung durch Zusatz von Wasser fast vollständig wieder abgeschieden, während Chinolin auch in stark verdünnter Essigsäure gelöst bleibt. Durch ätzende und kohlensaure Alkalien wird die Base aus ihren Salzen stets als Oel abgeschieden, das sich bei Anwendung von Ammoniak im Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Quecksilberchlorid ruft in der Lösung des salzsauren Salzes einen weissen flockigen Niederschlag hervor, der in kochender Salzsäure löslich ist; beim Erkalten krystallisiert eine Quecksilberdoppelverbindung in langen dünnen weissen Nadeln aus; verdünntere Lösungen ergeben bei längerm Stehen gut ausgebildete, prismatische Krystalle. Platinchlorid[1]) bewirkt in der Lösung des salzsauren Salzes eine gelbe, in heisser verdünnter Salzsäure lösliche Fällung. Auf Zusatz von Pikrinsäurelösung scheidet sich das Pikrat[2]) als gelber, in Alcohol löslicher Niederschlag aus.

Eine Verbrennung ergab die Reinheit des untersuchten Körpers.

0,2735 grm Substanz lieferten mit chromsaurem Blei und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt 0,6649 gr CO_2 und 0,0918 gr H_2O, entsprechend 0,1813 gr C und 0,0102 gr H.

Berechnet[3]) für C_9H_6NCl	Gefunden
C = 66,05%	66,30%
H = 3,68%	3,74%.

Beim m-Chlorchinolin hat man, wie bei allen aus m-Derivaten des Anilins hervorgehenden Chinolinverbindungen

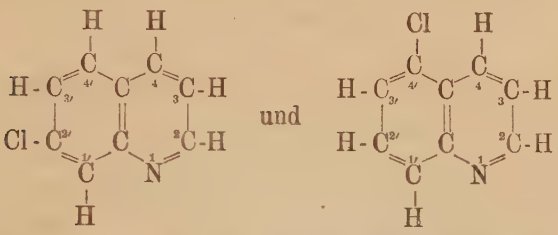
---

1) Diese Abhandlung S. 17.

2) Diese Abhandlung S. 21.

3) Den Berechnungen aller Analysen sind die von Prof. Lothar Meyer und Dr. Seubert angegebenen Atomgewichte zu Grunde gelegt.

bekanntlich die Wahl zwischen den beiden Constitutionsformeln:



welche der Entstehung der Base aus m-Chloranilin zufolge gleiche Berechtigung haben. Da zwei Körper von dieser Zusammensetzung bei dem zur Darstellung verwendeten Verfahren recht wohl neben einander entstehen können, so wurde, unter Berücksichtigung dieser Möglichkeit, das gereinigte, unter gewöhnlichen Verhältnissen flüssig bleibende m-Chlorchinolin einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen, besonders da sein Verhalten beim Abkühlen das Vorhandensein zweier isomerer Basen, einer bei gewöhnlicher Temperatur festen vom Siedepunkt 264°—265° und einer flüssigen oder bedeutend niedriger schmelzenden von etwas höherem Siedepunkt zu bestätigen schien. Leider ist es jedoch bis jetzt nicht gelungen bei Untersuchung der Salze und anderer, aus der flüssigen Base dargestellter Derivate, insbesondere der Halogenalkyladditionsproducte, Unterschiede in Krystallform und Schmelzpunkten verschiedener Krystallisationen und damit weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage zu finden.

Es muss daher vor der Hand dahingestellt bleiben, ob das immerhin auffallende Verhalten des freien m-Chlorchinolins auf die Bildung zweier isomerer Basen oder auf das Vorhandensein einer geringen, durch die Analyse nicht nachweisbaren Verunreinigung zurückzuführen ist, welche, wie dies schon in vielen Fällen beobachtet worden ist, den Schmelzpunkt der Verbindung erniedrigt. Letzteres erscheint deshalb nicht ganz unwahrscheinlich, weil es mehreremale

vorkam, dass die in gewöhnlicher Weise gereinigte Base beim Abkühlen selbst in Berührung mit einem Krystall der festen Verbindung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Nur die eine im Verlauf der Untersuchung gemachte Beobachtung, dass aus dem m-Chlorchinolin beim Nitrieren zwei isomere Mononitroverbindungen entstehen, während aus den weiter unten beschriebenen einheitlichen para-[1]) und ortho[2])-Chlorchinolinen und ebenso aus dem von La Coste[3]) dargestellten para-Bromchinolin nur je ein Nitroderivat hervorgeht, lässt sich zu Gunsten der erst erwähnten Auffassung deuten; irgendwelche Beweiskraft kommt dieser Beobachtung jedoch nicht zu, besonders da in jüngster Zeit Claus und Kramer[4]) gezeigt haben, dass auch das Chinolin selbst beim Nitrieren zwei isomere Mononitroderivate liefert.

Salze des m-Chlorchinolins.

Salzsaures m-Chlorchinolin.

C_9H_6NCl, HCl.

Wird die Base in verdünnter Salzsäure aufgelöst, der grösste Theil der Flüssigkeit auf dem Wasserbade und der Rest im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, so erhält man das salzsaure Salz in langen zerfliesslichen Tafeln, die sich am Lichte leicht bräunlich färben. In den durch Waschen mit absolutem Alcohol gereinigten, zwischen Fliesspapier und dann über Schwefelsäure getrockneten Krystallen wurde das, in Form von Salzsäure vorhandene, durch Silbernitrat direkt fällbare Chlor bestimmt:

---

1) Diese Abhandlung S. 59.
2) Diese Abhandlung S. 71.
3) Ber. d. chem. Ges. XV. 1918.
4) Ber. d. chem. Ges. XVIII. 1243.

0,4225 grm Substanz ergaben 0,301 gr AgCl, entsprechend 0,0744 gr Cl.

Berechnet für C_9H_6NCl, HCl	Gefunden
$Cl = 17,73\,\%$	$17,62\,\%$.

Das salzsaure m-Chlorchinolin ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es auf Zusatz von wasserfreiem Aether in sternförmig vereinigten kleinen farblosen Nadeln.

m-Chlorchinolin-Platinchlorid[1]**.**

$(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4 + 2aq.$

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz als gelblich brauner Niederschlag aus, der sich aus seiner Lösung in heissem, salzsäurehaltigem Wasser beim Erkalten in feinen, orangegelben, seideglänzenden Nadeln krystallisiert erhalten lässt, welche 2 Molekeln Krystallwasser enthalten, das sie beim Trocknen an der Luft oder über Chlorcalcium nicht verlieren; beim Erhitzen auf 105°—110° wird das Salz rasch wasserfrei.

I. Wasserbestimmung.

0,709 grm Substanz gaben beim Trocknen 0,035 gr H_2O.

0,5048 grm Substanz ergaben 0,0246 gr H_2O.

II. Platinbestimmung.

0,3935 grm Substanz (entwässert) hinterliessen beim Glühen im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht 0,10375 gr Pt.

Berechnet für $(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O = 4,66\,\%$	$4,93\,\%$ und $4,87\,\%$.
Berechnet für $(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
$Pt = 26,45\,\%$	$26,36\,\%$.

1) Vorl. Mitteilung. Ber. d. chem. Ges. XVII. 927.

Salpetersaures m-Chlorchinolin.

C_9H_6NCl, HNO_3.

Das salpetersaure m-Chlorchinolin ist in Salpetersäure ziemlich schwer löslich und fällt beim Versetzen der Base mit Salpetersäure als weisser Niederschlag aus; das Salz ist in Wasser sowie in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus letzterem beim Erkalten in langen, weissen, stark lichtbrechenden Nadeln.

Saures Schwefelsaures m-Chlorchinolin.

$(C_9H_6NCl)H_2SO_4 + 4$ aq.

Wenn man eine Lösung von m-Chlorchinolin in verdünnter Schwefelsäure im Vacuum zur Trockene bringt und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man ein saures Sulfat in undeutlichen Krystallen, die 4 Molekel Krystallwasser enthalten. Ein neutrales Salz konnte aus dem sauren, auch durch längeres Kochen seiner Lösung mit einem Ueberschuss an Base, nicht erhalten werden. Das Salz verliert sein Krystallwasser nur sehr schwer und unvollkommen beim Verweilen über Schwefelsäure und erleidet beim Erhitzen Zersetzung; eine direkte Wasserbestimmung konnte in Folge dessen nicht ausgeführt werden. Die Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,313 gr Substanz lieferten 0,218 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,09165 gr H_2SO_4.

II. 0,277 gr des kurze Zeit über H_2SO_4 getrockneten Salzes ergaben 0,1935 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,08134 gr H_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_6NCl, H_2SO_4 + 4H_2O$	
$H_2SO_4 = 29{,}39\,\%$	I. $29{,}25\,\%$ II. $29{,}36\,\%$.

Saures Chromsaures m-Chlorchinolin[1]).

$(C_9H_6NCl)_2H_2Cr_2O_7$.

Zur Darstellung dieses gut charakterisierten Salzes versetzt man eine verdünnte Lösung des sauren Sulfates mit Chromsäure oder, wie schon weiter oben[2]) gelegentlich der Reinigung des m-Chlorchinolins angegeben wurde, mit einer genügenden Menge Kaliumdichromat und Schwefelsäure und kocht, bis der anfangs entstehende Niederschlag gelöst ist. Beim Erkalten des meist dunkelbraunrot gefärbten Filtrates scheidet sich das dichromsaure Salz der Base in langen, feinen, goldgelben Nadeln aus, welche mit kaltem Wasser gewaschen und, wenn nötig, unter Zusatz von etwas Chromsäure aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

I. Verbrennung.

0,35 gr des lufttrocknen Salzes gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,511 gr CO_2 und 0,0882 gr H_2O, entsprechend 0,1394 gr C und 0,0098 gr H.

II. Stickstoffbestimmung.

0,4778 gr Substanz lieferten nach der, von Zulkowsky verbesserten, volumetrischen Methode bei 750 mm Barom. und 21° C. 21 ccm oder 0,0236 gr N.

III. Chlorbestimmung.

0,5035 gr Substanz gaben mit reinem Aetzkalk geglüht, nach dem Ausfällen des Chlors aus salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat, 0,2635 gr AgCl, entsprechend 0,0652 gr Cl.

IV. Chrombestimmung.

0,624 gr Salz hinterliessen, im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht geglüht, 0,1765 gr Cr_2O_3, entsprechend 0,1212 gr Cr.

	Berechnet	Gefunden
$C_{18} = 215{,}46$	39,55 %	39,82 %
$H_{14} = 14{,}00$	2,57 %	2,80 %
$N_2 = 28{,}02$	5,14 %	4,94 %

1) Vorl. Mitteilung. Ber. d. chem. Ges. XVII. 926.

2) Diese Abhandlung S. 12.

	Berechnet	Gefunden
$Cl_2 = 70{,}74$	12,98 %	12,94 %
$Cr_2 = 104{,}90$	19,25 %	19,42 %
$O_7 = 111{,}72$	20,51 %	—
544,82	100,00.	

Das dichromsaure m-Chlorchinolin ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und erteilt der Lösung eine orangerote Farbe; von Alkohol wird es nur in geringer Menge, von Aether gar nicht aufgenommen. Beim Erhitzen bräunt es sich bei 153° und schmilzt unter Zersetzung bei 165°.

Saures Weinsaures m-Chlorchinolin.

$C_9H_6NCl, C_4H_6O_6 + 1^1/_2$ aq.

Beim Eintragen von m-Chlorchinolin in die berechnete Menge concentrierter Weinsäurelösung, fällt das in kaltem Wasser schwer lösliche, weinsaure Salz sofort als dicker, weisser Niederschlag aus, der sich beim Kochen unter Zusatz von Wasser langsam löst; durch Kochen mit viel Wasser wird das Salz zersetzt. Es löst sich in Aether, sowie in heissem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in gruppenförmig vereinigten, feinen, weissen, seideglänzenden Nädelchen krystallisiert, die $1^1/_2$ Molekeln Krystallwasser enthalten.

0,2605 gr der lufttrocken gepulverten Krystalle gaben bei der Verbrennung 0,437 gr CO_2 und 0,113 gr H_2O, entsprechend 0,119 gr C und 0,0125 gr H.

Berechnet für $C_9H_6NCl, C_4H_6O_6 + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
C = 45,81 %	45,75 %
H = 4,43 %	4,79 %.

Eine Bestimmung des Krystallwassergehaltes liess sich nicht ausführen, weil sich das Salz schon beim Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum bräunt und unter Abgabe von Chlorchinolin teilweise Zersetzung erleidet.

Oxalsaures m-Chlorchinolin.

Das oxalsaure Salz wird wie das weinsaure dargestellt und ist diesem sehr ähnlich; man erhält es als weissen, schwerlöslichen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in feinen, zu Kugeln vereinigten, weissen Nadeln krystallisiert.

Pikrinsaures m-Chlorchinolin.

$C_6H_2(NO_2)_3O(C_9H_6NCl)$.

Fügt man zu einer Lösung von Pikrinsäure in Alkohol die äquivalente Menge m-Chlorchinolin, so entsteht sofort ein dicker, gelber Niederschlag, der sich in heissem Wasser und in Alkohol schwer, in verdünntem Alkohol leicht, in Aether sehr leicht löst. Aus seiner Lösung in verdünntem Alkohol scheidet sich das Salz in kleinen, gelben Nadeln aus, welche sich beim Erhitzen über 150° dunkel färben; von 181° an beginnt es zu sintern und schmilzt bei 188°—189°. Bei raschem Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen erfolgt Explosion. Auch in heissem Benzol ist das Pikrat ziemlich löslich und krystallisiert daraus in goldgelben glänzenden Nadeln.

Bei der Verbrennung wurden die nachstehenden Werte erhalten:

0,21475 gr Substanz lieferten 0,3615 gr CO_2 und 0,0435 gr H_2O, entsprechend 0,0986 gr C und 0,0048 gr H.

Berechnet für $C_6H_2\{(NO_2)_3 O(C_9H_6NCl)$	Gefunden
C = 45,96%	45,91%
H = 2,05%	2,25%

Additionsproducte des m-Chlorchinolins und der Halogenalkyle.

Das m-Chlorchinolin vereinigt sich leicht mit den Halogenalkylen zu meist gut krystallisierenden Additionsproducten.

m-Chlorchinolinmethyljodid[1]).

C_9H_6NCl, CH_3J.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man gleiche Teile m-Chlorchinolin und Jodmethyl, unter Zusatz von etwas Aether, mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, pulvert die entstandene Krystallmasse und löst sie nach dem Abwaschen mit Aether, der etwa unverändert gebliebenes Chlorchinolin aufnimmt, in wenig heissem Wasser. Beim Erkalten des, durch Behandlung mit frisch geglühter Tierkohle, gereinigten Filtrates scheidet sich das m-Chlorchinolinmethyljodid in undeutlichen, gelben, krystallinischen Aggregaten aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es sehr schön in langen, citronengelben Nadeln von intensiv bitterm Geschmack. Es wird von Wasser und heissem Alkohol leicht, von kaltem Alkohol schwer gelöst; in Aether löst es sich schwer in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen und krystallisiert daraus in feinen gelben Nädelchen.

Beim Erhitzen färben sich die Krystalle über 115° immer mehr rötlich und schmelzen bei 231°—232° unter starker Zersetzung.

Jodbestimmung.

0,478 gr Substanz gaben beim Fällen ihrer wässerigen Lösung mit Silbernitrat 0,366 gr AgJ, entsprechend 0,1977 gr J.

Berechnet für C_9H_6NCl, CH_3J	Gefunden
$J = 41{,}54\%$	$41{,}37\%$.

m-Chlorchinolinmethylchlorid.

$C_9H_6NCl, CH_3Cl + H_2O$.

Wird die wässerige Lösung des m-Chlorchinolinmethyljodids mit frisch gefälltem Chlorsilber versetzt, so verschwin-

1) Vorl. Mitteilung. Ber. d. chem. Ges. XVII. 927.

det die gelbe Farbe der Lösung und nach kurzem Digerieren und häufigem Durchschütteln der Flüssigkeit ist das Jodid in das Chlorid umgewandelt. Die filtrierte Lösung wird zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt; bei genügender Concentration scheidet sich das m-Chlorchinolinmethylchlorid mit einer Molekel Krystallwasser in weissen, feinen, zerfliesslichen Nadeln ab, die durch Abwaschen mit Alkohol, in dem sie sich weniger leicht als in Wasser lösen, von anhängender Mutterlauge befreit werden. In Aether ist die Verbindung fast unlöslich. Beim Stehen über Schwefelsäure giebt sie kein Wasser ab; beim Erhitzen auf 100°—110° wird sie rasch wasserfrei, färbt sich jedoch dabei dunkler und zeigt schwachen Chinolingeruch.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

I. Bestimmung des durch Silbernitrat direkt ausfällbaren (in Form von Chlormethyl angelagerten) Chlors. 0,363 gr Substanz lieferten 0,222 gr AgCl, entsprechend 0,0549 gr Cl; bei einer zweiten Bestimmung wurden aus 0,2365 gr Substanz 0,147 gr AgCl erhalten, entsprechend 0,0366 gr Cl.

II. Wasserbestimmung.

0,30025 gr der gleichen Substanz verloren beim Erhitzen im Luftbade auf 100°—110° bis zum constanten Gewicht 0,02425 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_6NCl, CH_3Cl + H_2O$	I.	II.
Cl = 15,28%	15,12%—15,48%	
H^2O = 7,78%	8,07%.	

Platindoppelsalz des m-Chlorchinolinmethylchlorids.

$(C_9H_6NCl, CH_3Cl)_2PtCl_4$.

Platinchlorid fällt aus der Lösung des m-Chlorchinolinmethylchlorids einen gelben Niederschlag, der sich beim Kochen unter Zusatz von verdünnter Salzsäure löst und aus dem Filtrat beim Erkalten in feinen, orangeroten, wasser-

freien Nadeln auskrystallisiert. In schönen, langen, flachen Nadeln von gleicher Farbe erhält man das Platindoppelsalz beim Umkrystallisieren aus heissem, salzsäurehaltigem Alkohol. Die Verbindung löst sich schwer in Wasser und Alkohol, leichter in Salzsäure. Beim Erhitzen zieht sich das Salz bei 247° zusammen und ist bei 249° unter Zersetzung geschmolzen.

Platinbestimmung:

0,3175 gr Substanz hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,081 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_6NCl, CH_3Cl)_2PtCl_4$	
$Pt = 25{,}48\,\%$	$25{,}51\,\%$.

Additionsproduct mit Benzylchlorid.

Erhitzt man gleiche Gewichtsteile m-Chlorchinolin und Benzylchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur, so ist auch nach längerer Einwirkung keine Vereinigung zu bemerken. Steigert man die Temperatur auf 150°, so erhält man nach mehrtägigem Erhitzen als Hauptproduct einen dunkel Bordeaux-roten Farbstoff, aus dem sich durch heisses Wasser eine geringe Menge eines Benzylchloridadditionsproductes von intensiv bitterem Geschmack ausziehen lässt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum erhält man die Verbindung in kleinen harten Krystallen, welche aber von dem sie begleitenden roten Farbstoff nicht vollständig befreit werden konnten.

Mit Platinchlorid gibt die wässerige Lösung einen starken, gelblich braunen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich aus seiner Lösung in heisser verdünnter Salzsäure in kleinen gelben Nadeln ausscheidet. Bei der äusserst geringen Ausbeute an Benzylchloridadditionsproduct konnte jedoch auch das Platindoppelsalz leider nicht in analysierbarer Menge und genügender Reinheit erhalten werden.

Substitutionsproducte des m-Chlorchinolins.

Das m-Chlorchinolin ist gegen Salpetersäure, sowie gegen Schwefelsäure sehr widerstandsfähig und liefert erst bei der Einwirkung höchst concentrierter Säuren in der Hitze Substitutionsproducte.

Nitro-m-Chlorchinoline[1]).

$C_9H_5Cl(NO_2)N$.

Aus dem m-Chlorchinolin entstehen beim Nitrieren zwei gut krystallisierende, isomere Mononitroderivate, zu deren Darstellung man am besten in folgender Weise verfährt.

In ein Gemisch von 30 Teilen concentrierter Schwefelsäure und 15—20 Teilen rauchender Salpetersäure giebt man tropfenweise unter Umschütteln 10 Teile m-Chlorchinolin und erwärmt die Lösung so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe nach Zusatz von Kalilauge klar bleibt und nicht mehr den charakteristischen Geruch des m-Chlorchinolins zeigt. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten, unter Umrühren, in viel Wasser eingegossen, wobei sich der grösste Teil der gebildeten Nitroproducte in gelblichen Flocken abscheidet; weitere Mengen derselben erhält man beim Neutralisieren des Filtrats mit kohlensaurem Natron, sowie durch Ausziehen der nach dem Abdampfen der Lösung hinterbleibenden Salzmasse mit Alkohol.

Das Rohproduct, welches, wie schon bemerkt, aus zwei isomeren Nitrokörpern besteht, löst man, nach dem Trocknen, in Alkohol und entfärbt die Lösung durch Kochen mit frisch geglühter Tierkohle; bei dieser Operation tritt ein beiden Nitroverbindungen eigener schwacher Geruch nach Mochus sehr deutlich hervor. Beim Erkalten der Lösung schiessen, wenn diese ziemlich verdünnt ist, zuerst nur lange, spiessige,

---

1) Vorl. Mitteilung. Ber. d. chem. Ges. XVII. 927.

weisse Nadeln an; sobald die Lösung concentrierter ist, finden sich neben diesen Krystallen kleinere büschelförmig gruppierte, schwach gelblich gefärbte Nädelchen ein, deren Menge sich beim Einengen der Flüssigkeit nicht unbeträchtlich vermehrt. Die beiden, als α- und β-Verbindung unterschiedenen Nitroproducte lassen sich durch abwechselnd wiederholte Behandlung mit kaltem Alkohol, in dem sich die α-Verbindung schwerer als die β-Verbindung löst, und darauffolgende fraktionierte Krystallisation von einander trennen. Das zuerst auskrystallisierende

α-Nitro-m-Chlorchinolin[1])

bildet lange, farblose bis weisse, glänzende Nadeln, welche bei 185°—186° glatt schmelzen. Die Krystalle lösen sich sehr wenig in kaltem, und, wenn sie ganz rein sind, auch nur schwer in heissem Alkohol; durch Wasser, in dem die Verbindung fast unlöslich ist, wird sie aus der alkoholischen Lösung gefällt. Das α-Nitro-m-Chlorchinolin zeigt noch schwach basische Eigenschaften und löst sich leicht in concentrierten Säuren.

Bei der Verbrennung wurden aus 0,2925 gr Substanz 0,5525 gr CO_2 und 0,0724 gr H_2O erhalten, entsprechend 0,1507 gr C und 0,0084 gr H.

Berechnet für $C_9H_5\overset{NO_2}{Cl}N$	Gefunden
C = 51,78%	51,52%
H = 2,40%	2,75%

α-Nitro-m-Chlorchinolin-Platinchlorid.

$(C_9H_5NCl(NO_2),HCl)_2PtCl_4 + 2$ aq.

Versetzt man eine Lösung der α-Nitroverbindung in wenig concentrierter Salzsäure mit einer schwach salzsauren

---

1) Vorl. Mitteilung. Ber. d. chem. Ges. XVII. 928.

Lösung von Platinchlorid, so entsteht ein hellgelber, pulverig krystallinischer Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit wieder löst. Aus der durch Schiessbaumwolle filtrierten Lösung scheidet sich, beim Erkalten, das Platindoppelsalz der Nitrobase in roten monoklinen Krystallen aus, die unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Arzruni bestimmt wurden.

Krystallsystem

Zwei- und eingliedrig = monoklin. Auftretende Formen

$b = (010)$, $b : \infty a : \infty c$, $\infty P \infty$,
$a = (100)$, $a : \infty b : \infty c$, $\infty P \infty$,
$q = (011)$, $\infty a : b : c$, $P \infty$,
$p = (111)$, $a : b : c$, $-P$.

Fläche a zu Fläche b = 90°.

Die andern Flächen lassen keine genauen Messungen zu, da sie stark gekrümmt und zerrissen sind.

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene b. Eine optische Axe ist im spitzen Winkel β sichtbar.

Beim Erwärmen auf 110° wird das Salz unter Verlust von 2 Molekeln Krystallwasser matt und undurchsichtig; höher erhitzt färbt es sich über 200° dunkelbraun und beginnt gegen 204° unter starker Zersetzung zu schmelzen. Beim Behandeln mit Wasser zerfällt es in seine Componenten. Die Analyse führte zu folgenden Werten:

I. Wasserbestimmung.

0,4045 gr der gepulverten Krystalle verloren, bei 110°—120° bis zum constanten Gewicht getrocknet, 0,018 gr H_2O.

Bei einem zweiten Versuch lieferten 0,336 gr desselben Salzes 0,0145 gr H_2O.

II. Platinbestimmung.

0,3125 gr des bei 110°—120° getrockneten Doppelsalzes hinterliessen bei vorsichtigem Glühen im Porzellantiegel 0,0735 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_5NCl(NO_2),HCl)_2PtCl_4+2H_2O$	
$H_2O = 4{,}18\%$	$4{,}45\%$—$4{,}31\%$

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_5NCl(NO_2), HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 23,57 %	23,52 %

β-Nitro-m-Chlorchinolin[1]).

Aus der, von den langen Krystallen des α-Nitro-m-Chlorchinolins abgegossenen Mutterlauge erhält man nach dem Einengen zunächst ein Gemenge der α- und β-Verbindung, dessen Trennung sich, trotz der verschiedenen Löslichkeit beider Körper in Alkohol, nur schwer durchführen lässt und mit bedeutenden Verlusten verknüpft ist. Am leichtesten erhält man die β-Verbindung in reinem Zustand, wenn man das Gemenge mit kleinen Portionen kalten Alkohols auszieht, welcher die α-Verbindung nur schwer löst und dieses Verfahren mit den, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, anschiessenden Krystallen noch mehreremals wiederholt.

Das β-Nitro-m-Chlorchinolin bildet kleine, büschelförmig gruppirte, weisse Nadeln, welche, je nach der Reinheit, innerhalb der Grenzen 120° und 123° schmelzen. Es löst sich leicht in heissem, etwas weniger reichlich in kaltem Alkohol; von Wasser und Aether wird es nur schwer, von starken Säuren leicht aufgenommen.

Bei der Verbrennung ergaben 0,269 gr Substanz — 0,5125 gr CO_2 und 0,0655 gr H_2O, entsprechend 0,1397 gr C und 0,00727 gr H.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_5NCl(NO_2)$	
C = 51,78 %	51,93 %
H = 2,40 %	2,70 %.

β-Nitro-m-Chlorchinolin-Platinchlorid.

$(C_9H_5NCl(NO_2), HCl)_2PtCl_4$.

Diese Verbindung lässt sich leicht in der, bei dem α-Nitro-m-Chlorchinolin beschriebenen Weise gewinnen. Man

1) Vorl. Mitteilung. Ber. d. chem. Ges. XVII. 928.

erhält sie als hellgelben, dichten Niederschlag, welcher sich in verdünnter Salzsäure beim Kochen löst; beim Erkalten scheidet sich das Platindoppelsalz in kleinen, gelben, wasserfreien Krystallen aus, die von den grossen, roten, wasserhaltigen Krystallen der isomeren α-Verbindung vollkommen verschieden sind. Das Salz wird durch Wasser langsam, durch Kalilauge sofort zersetzt; in Alkohol ist es fast unlöslich. Aus einem Gemisch von Alkohol und concentrierter Salzsäure, in dem das Doppelsalz löslich ist, erhält man es in feinen, gruppenförmig vereinigten gelben Nädelchen. Beim Erhitzen über 230° färben sich die Krystalle unter Zersetzung dunkelbraun bis schwarz; ein Schmelzpunkt lässt sich nicht beobachten.

Platinbestimmung.

0,2055 gr des Salzes hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,048 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_5N\overset{Cl}{\underset{NO_2}{}}, HCl)_2PtCl_4$	
$Pt = 23{,}57\,\%$	$23{,}35\,\%$.

α-Amido-m-Chlorchinolin.

$C_9H_5Cl(NH_2)N$.

Aus dem α-Nitro-m-Chlorchinolin, welches sich leichter rein und in grösserer Menge, als sein Isomeres gewinnen lässt, wurde durch Reduction mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür die Amidoverbindung dargestellt; Zinn und Salzsäure, überhaupt ein Wasserstoff entwickelndes Reductionsmittel, lässt sich bei der grossen Neigung des Chinolins und seiner Derivate Wasserstoffadditionsprodukte zu liefern, zu dem Zwecke nicht anwenden. Zur Durchführung der Reaktion, welche nach der Gleichung

$$C_9H_5NCl,NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_9H_5NCl,NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O$$

verläuft, trägt man das Nitroprodukt in die zur Reduction

nötige Menge Zinnchlorürlösung ein (auf 4 grm des Nitrokörpers sind etwa 7 gr Zinn, in Salzsäure gelöst, erforderlich) und erwärmt die orangerot gefärbte Mischung auf dem Wasserbade, bis das, zu Anfang als gelblicher Niederschlag ausfallende Zinndoppelsalz der Nitroverbindung gelöst ist und die tief rote Flüssigkeit sich nicht mehr dunkler färbt. Das beim Erkalten in feinen, langen, rötlich gelben Nadeln auskrystallisierende Zinndoppelsalz des α-Amido-m-Chlorchinolins kann man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung zersetzen und erhält dann beim Eindampfen das salzsaure Salz der Base in kleinen, roten Krystallen. Da jedoch ein grosser Teil des Zinndoppelsalzes durch das ausfallende Schwefelzinn mit niedergerissen wird, was ein wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salzsäure und erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff nötig macht, so verfährt man zur Gewinnung der Amidoverbindung zweckmässiger in folgender Weise: Man gibt zu der Lösung des Zinndoppelsalzes so lange verdünnte Natronlauge, bis das, mit dem freien Amido-m-Chlorchinolin ausfallende Zinnhydrooxyd in Lösung gegangen ist, schüttelt sodann die als gelbbraune Flocken in der Flüssigkeit schwimmende Base mit Aether aus und krystallisiert den, beim Verjagen des letzteren hinterbleibenden Rückstand aus heissem Wasser um. In gleicher Weise wird auch die vom Zinndoppelsalz abgegossene Mutterlauge weiter behandelt; dieselbe liefert jedoch ein weniger reines Produkt.

Das α-Amido-m-Chlorchinolin krystallisiert aus Wasser, in dem es auch beim Kochen nur schwer löslich ist, in weisslich gelben, dünnen Nadeln, die von Alkohol und Aether sehr leicht gelöst werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung variierte, augenscheinlich in Folge einer beim Erhitzen eintretenden, partiellen Zersetzung bei mehreren Bestimmungen so bedeutend, dass von einer Angabe desselben abgesehen werden muss. Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet.

0,211 gr Substanz lieferten beim Verbrennen 0,466 gr CO_2 und 0,079 gr H_2O, entsprechend 0,1271 gr C und 0,00875 gr H.

Berechnet für C_9H_5NCl, NH_2	Gefunden
C = 60,49 %	60,25 %
H = 3,93 %	4,15 %

Das Amidochlorchinolin verbindet sich als Base mit einer Molekel der einbasischen Säuren zu intensiv gelb bis rot gefärbten Salzen, die, wie auch die freie Verbindung, eine grosse Neigung haben, sich zu zersetzen.

Das salzsaure Salz bildet orangerote Nädelchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind; aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch Aether wieder ausgefällt. Mit Platinchlorid giebt die Lösung des salzsauren Salzes einen dunkelgelben Niederschlag, der beim Kochen, ohne sich in nennenswerter Menge zu lösen, eine teilweise Zersetzung erleidet.

Am besten krystallisiert das salpetersaure α-Amido-m-Chlorchinolin, welches in Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist. Es bildet lange prismatische, stark lichtbrechende, dunkelrote Krystalle des monoklinen Systems. 6 Flächen in der Prismenzone und eine zu diesen geneigte Endfläche sind vorhanden. Die Winkel sind nicht messbar, da die Flächen stark gekrümmt und gestreift sind. Bei dem Versuche, die Krystalle, welche bedeutende harzartige Einschlüsse zeigten, aus salpetersäurehaltigem Wasser umzukrystallisieren, zersetzten sie sich und ergaben kein analysierbares Produkt.

Auch die unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche, durch Einwirkung von salpetriger Säure, beziehungsweise deren Ester, von der Amidoverbindung aus zu einem Diazokörper oder einem Phenol zu gelangen, scheiterten an der grossen Unbeständigkeit der Base und ihrer Neigung, harzartige Produkte zu liefern.

Die, dem β-Nitro-m-Chlorchinolin entsprechende Amido-

verbindung wurde nicht dargestellt, da ein Vorversuch wenig Aussicht auf analysierbare Substanzen gab.

m-Chlorchinolin-Sulfonsäuren.

Da m-Chlorchinolin, beziehungsweise dessen Sulfat, gerade wie das von La Coste[1]) untersuchte p-Bromchinolin, von gewöhnlicher concentrierter Schwefelsäure fast gar nicht angegriffen wird, muss man zur Darstellung von Substitutionsprodukten eine anhydridreiche, rauchende Säure anwenden, doch ist auch dann noch eine andauernde Einwirkung bei höherer Temperatur nötig, wenn die Gesammtmenge der Base die Umwandlung erleiden soll. Bei dieser Reaction entstehen zwei isomere Sulfonsäuren, zu deren Gewinnung man zweckmässig m-Chlorchinolin in Portionen von etwa 30 gr tropfenweise unter häufigem Umschütteln in die fünffache Menge rauchender Schwefelsäure einträgt, in der sich die Base unter Zischen und starker Wärmeentwicklung löst. Dann erhält man die Lösung durch Erhitzen auf dem Sandbade so lange bei einer Temperatur von 130°—150°, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Natronlauge kein Chlorchinolin mehr abscheidet und auch beim Kochen den charakteristischen Geruch der Base nicht mehr zeigt. Die Lösung wird, nach dem Erkalten, unter fortwährendem Umrühren in viel Wasser eingegossen, worauf nach einigem Stehen in der Kälte gewöhnlich ein Teil der Sulfonsäuren auskrystallisiert; man filtriert, sobald sich die Menge des krystallinischen Niederschlages nicht mehr vermehrt, neutralisirt das zum Sieden erhitzte Filtrat mit kohlensaurem Kalk, den man zuvor mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, giesst die Flüssigkeit, sobald sie klar geworden, von dem Gypsniederschlag ab und kocht diesen wiederholt mit Wasser aus. Die vereinigten filtrierten Lösungen verdampft man auf dem Wasserbade

1) Ber. d. chem. Ges. XV. 1910.

zur Trockene und nimmt die hinterbleibenden Calciumsalze der Sulfonsäuren, welche noch etwas Gyps enthalten, zur Entfernung des letztern nochmals mit heissem Wasser auf.

Da sich die beiden neben einander entstandenen isomeren Sulfonsäuren, die man durch Zusatz von Salzsäure aus der concentrierten Lösung ihrer Kalksalze abscheiden kann, durch Krystallisation nur schlecht von einander trennen lassen, so führt man sie durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali oder Ammoniak, beziehungsweise durch Wechselwirkung der heissen Lösung ihrer Kalksalze mit den genannten Carbonaten, in die, hinsichtlich ihrer Löslichkeit bedeutend von einander abweichenden Kalium- oder Ammoniumsalze über, bei denen sich die Trennung verhältnissmässig leichter durchführen lässt. Zur Beseitigung eines Ueberschusses von kohlensaurem Kali oder Ammoniak bringt man die Salzlösung nach dem Neutralisieren mit Essigsäure zur Trockene, entfernt die Acetate durch Auskochen mit Alkohol und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Aus der Lösung der Kaliumsalze krystallisiert bei genügender Concentration zuerst ein Salz in feinen, warzenförmig vereinigten, weissen Nadeln, das als Salz der α-Sulfonsäure von dem leichter löslichen, aus den Mutterlaugen in grossen, monoklinen, grünlich gelb gefärbten Prismen sich ausscheidenden Kaliumsalz der β-Sulfonsäure unterschieden werden soll.

Eine eben so gute Trennung lässt sich auch durch die Ammoniumsalze erreichen, aus deren eingeengter Lösung ebenfalls zunächst das Salz der α-Säure in verfilzten, weissen Nädelchen krystallisirt, die in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich sind. Dem, bei weiterer Concentration hinterbleibenden, von Krystallen durchsetzten, dicken Rückstand entzieht man das leicht lösliche β-Salz, welches sich nicht in krystallisiertem Zustand erhalten lässt, durch Auswaschen mit kleinen Mengen kalten Wassers und reinigt das hinterbleibende α-Salz durch Umkrystallisieren. Aus

der Lösung des β-Salzes fällt man die Sulfonsäure durch Zusatz von Salzsäure und reinigt sie durch Krystallisation aus Wasser oder besser durch nochmalige Umwandlung in ihr gut charakterisiertes Kaliumsalz.

m-Chlorchinolin-α-Sulfonsäure.

$$C_9H_5N\begin{matrix}SO_2\cdot OH\\Cl\end{matrix} + \frac{1}{2}\,aq.$$

Versetzt man die heisse, wässerige Lösung des Kalium- oder Ammoniumsalzes der α-Sulfonsäure mit einer genügenden Menge concentrierter Salzsäure, so scheidet sich diese nach kurzem Stehen krystallinisch ab. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, stellt sie dann farblose, derbe Prismen von starkem Glasglanz dar, welche $^1/_2$ Molekel Krystallwasser enthalten; bei langsamer Krystallisation bilden sich stenglige Aggregate, welche aus zahlreichen kleinen Prismen zusammengesetzt sind. Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen im Parafinbad schmilzt die Säure unter Dunkelfärbung über 300°. Die Analyse führte zu nachstehenden Werten:

I. Wasserbestimmung.

0,97675 gr der krystallisierten Säure verloren beim Erhitzen auf 150° — 0,0355 gr H_2O.

II. Bei der Verbrennung lieferten 0,2315 gr der getrockneten Säure 0,37675 gr CO_2 und 0,0556 gr H_2O, entsprechend 0,10275 gr C und 0,00618 gr H.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2\cdot OH\end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$	
$H_2O = 3{,}57\,\%$	$3{,}63\,\%$
Berechnet für	Gefunden
$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2\cdot OH\end{matrix}$	
$C = 44{,}34\,\%$	$44{,}38\,\%$
$H = 2{,}47\,\%$	$2{,}67\,\%$.

Reaktionen der α-Sulfonsäure.

Das Kalium-, Natrium- und Ammonium-Salz sind in Wasser leichter löslich wie die Säure.

Chlorbaryum erzeugt in der neutralen Lösung des Ammonium-Salzes einen amorphen, weissen Niederschlag, der in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich ist. Bei längerem Kochen geht ein Teil des Baryumsalzes in Lösung und scheidet sich beim Stehen in Form von gelatinös schwammigen, weissbläulichen Klümpchen ab.

Auf Zusatz von Magnesiumsulfat entsteht ein weisser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist; beim Verdunsten der Lösung erhält man das Salz in einem zur Analyse nicht geeigneten Zustande. Das gleiche Salz bildet sich auch bei der Einwirkung von kohlensaurer Magnesia auf eine wässerige Lösung der Säure.

Zinksulfat erzeugt in der Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte keinen Niederschlag; erst beim Erwärmen erfolgt eine gelatinöse Ausscheidung.

Nickelsulfat und Kobaltnitrat ergeben keine Füllungen; die Carbonate der genannten Metalle sind in einer wässerigen Lösung der Säure unlöslich.

Bleicarbonat löst sich anfangs unter Kohlensäure-Entwicklung, doch hemmt das sich ausscheidende, schwer lösliche Bleisalz sehr bald die weitere Einwirkung. Bleiacetat fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes einen dicken, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen nur schwierig löst und beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln auskrystallisiert.

Kohlensaures Kupfer wird von der Säure nicht gelöst; essigsaures Kupfer bewirkt in der Lösung des Ammonium- oder Kalium-Salzes sofort einen bläulich-grünen, krystallinischen Niederschlag, der sich durch Kochen nicht in Lösung bringen lässt.

m-Chlorchinolin α-Sulfonsaures Kalium.

$$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2.OK\end{matrix}$$

Das Kaliumsalz der α-Sulfonsäure, dessen Gewinnung weiter oben [1]) ausführlich beschrieben worden ist, bildet kleine, warzenförmig vereinigte, weisse, wasserfreie Nadeln, die schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem löslich sind. In Alkohol löst sich das Salz nur sehr wenig, in Aether ist es unlöslich. Die Analyse des Salzes wurde in nachstehender Weise ausgeführt:

I. Kaliumbestimmung.

Das bei vorsichtigem Glühen des Salzes hinterbleibende Gemenge von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen, zuletzt unter Hinzufügen einer kleinen Menge kohlensauren Ammons, in das neutrale Sulfat übergeführt; 0,28225 gr Substanz lieferten 0,08725 gr K^2SO^4, welche entsprechen 0,03917 gr K.

II. Schwefelbestimmung.

II. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurde eine abgewogene, nicht zu grosse Menge des Kaliumsalzes im zugeschmolzenen Rohr mit einem grossen Ueberschuss von Brom unter Zusatz von etwas Wasser auf 250° erhitzt. Nach 24stündiger Einwirkung ist das Salz vollkommen zersetzt; man verjagt den Bromüberschuss durch Erwärmen des mit Wasser verdünnten Rohrinhaltes auf dem Wasserbade und fällt die Schwefelsäure haltige Lösung mit Chlorbaryum. 0,4453 gr Kaliumsalz ergaben auf diese Weise 0,367 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0504 gr S.

Berechnet für $C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2.OK\end{matrix}$	Gefunden
K = 13,89 %	13,88 %
S = 11,38 %	11,33 %.

1) Diese Abhandlung S. 33.

m-Chlorchinolin α-Sulfonsaures Natrium.

$$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2.ONa\end{matrix} + 1aq.$$

Natriumcarbonat löst die Sulfonsäure unter Bildung eines leicht löslichen Natriumsalzes, welches aus der concentrierten Lösung in feinen, weissen, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln krystallisiert, die 1 Molekel Krystallwasser enthalten. In Wasser ist das Salz viel leichter löslich als das Kalium- oder Ammoniumsalz.

I. Wasserbestimmung.

0,39025 gr des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,02625 gr H_2O.

II. Natriumbestimmung.

Bei der in gleicher Weise wie beim Kaliumsalz ausgeführten Bestimmung lieferten 0,3632 gr des entwässerten Salzes 0,0967 gr Na_2SO_4, welche 0,03137 gr Na entsprechen.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2ONa\end{matrix}+H_2O$	
$H_2O = 6{,}35\,\%$	6,72 %
Berechnet für	Gefunden
$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2ONa\end{matrix}$	
$Na = 8{,}67\,\%$	8,64 %

m-Chlorchinolin α-Sulfonsaures Ammonium.

$$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2.ONH_4\end{matrix} + 1aq.$$

Wird die heisse, wässerige Lösung der α-Sulfonsäure mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, so krystallisiert, nach Entfernung des Ammoniaküberschusses, beim Erkalten das Ammoniumsalz in feinen, weissen, verfilzten Nadeln aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, sich als vollkommen einheitlich erwiesen.

Wie die bei starker Vergrösserung ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab, bildet das Ammoniumsalz

lange, rechteckige, dünne und durchsichtige Tafeln mit parallelen Auslöschungen. Die Krystalle zeigen im convergenten Lichte einen Büschel in der Richtung senkrecht zur Längsrichtung, sind also rhombisch (zweigliedrig) oder monoklin (zwei- und eingliedrig). Im ersten Falle ist die Fläche eine prismatische, im zweiten Falle eine Querfläche.

Das Salz enthält, wie sich bei der Verbrennung herausstellte, eine Molekel Krystallwasser; eine direkte Wasserbestimmung liess sich in Folge der beim Erwärmen erfolgenden Zersetzung des Salzes in seine Componenten nicht ausführen.

0,2485 gr des lufttrocknen Ammoniumsalzes gaben bei der Verbrennung 0,355 gr CO_2 und 0,0945 gr H_2O, entsprechend 0,0968 gr C und 0,0105 gr H.

Bei einer zweiten Bestimmung lieferten 0,26225 gr Substanz 0,37125 gr CO_2 und 0,09475 gr H_2O, welche 0,10125 gr C und 0,0105 gr H entsprechen.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_5N\overset{Cl}{\underset{SO_2.ONH_4}{}} + H_2O$	I.	II.
C = 38,77 %	38,96 %	38,61 %
H = 3,95 %	4,22 %	4,01 %

Von den übrigen, meist schlecht krystallisierenden Salzen der α-Sulfonsäure wurde nur noch das Bleisalz untersucht.

m-Chlorchinolin α-Sulfonsaures Blei.

$(C_9H_5NCl, SO_2.O)_2Pb + H_2O$.

Der in der verdünnten wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Bleiacetat entstehende Niederschag geht erst bei längerem Kochen mit Wasser in Lösung, beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisiert das Bleisalz in langen, feinen, weissen Nadeln aus, die sich durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen. Die Krystalle enthalten eine Molekel Krystallwasser, das sie bei 150° verlieren.

I. Wasserbestimmung.

0,4533 gr des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen 0,0118 gr H_2O.

II. Verbrennung.

Bei der Verbrennung des getrockneten Salzes lieferten 0,2295 gr Substanz 0,2615 gr CO_2 und 0,035 gr H_2O, entsprechend 0,07132 gr C und 0,00389 gr H.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_5NCl, SO_2O)_2Pb + H_2O$	
$H_2O = 2{,}53\,\%$	2,60 %.
Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_5NCl, SO_2O)_2Pb$	
$C = 31{,}21\,\%$	31,08 %
$H = 1{,}45\,\%$	1,69 %.

m-Chlorchinolin β-Sulfonsäure.

$$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2\end{matrix}.OH.$$

Die Säure wird aus ihrem oben[1]) erwähnten Kaliumsalz in der gleichen Weise wie die α-Säure abgeschieden. Sie krystallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser, in welchem sie sich schwierig und erst bei längerem Kochen löst, in Fischschuppen ähnlichen, perlmutterglänzenden, durchsichtigen Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten. Bei langsamer Krystallisation erhält man auch derbere Krystalle, welche jedoch etwas Wasser oder Salzsäure eingeschlossen halten, deren Menge nicht ganz 1 Procent ausmacht. Die β-Sulfonsäure ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in concentrierter Salzsäure, aus der sie durch Zusatz von Wasser abgeschieden wird; Alkohol, in dem sie unlöslich ist, fällt sie aus ihrer wässerigen Lösung. Der Schmelzpunkt der Säure liegt, wie bei der isomeren Verbindung, über 300°.

Bei der Verbrennung ergaben 0,296 gr der bei 150° getrock-

1) Diese Abhandlung S. 33.

neten Säure 0,48 gr CO_2 und 0,074 gr H_2O, entsprechend 0,1309 gr C und 0,0082 gr H.

Berechnet für C_9H_5NCl, SO_2OH	Gefunden
C = 44,34 %	44,24 %
H = 2,47 %	2,77 %.

Die Alkalisalze der β-Sulfonsäure sind zerfliesslich leicht in Wasser löslich; das Ammoniumsalz bleibt auch in verdünntem Alkohol gelöst.

Die Salze der Erdalkalien lösen sich sehr schwer, das Baryumsalz ist fast unlöslich in Wasser.

Von den Salzen der Schwermetalle konnte keines in krystallisiertem Zustand erhalten werden.

m-Chlorchinolin β-Sulfonsaures Kalium.

$$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2.OK\end{matrix}+1aq.$$

Die Darstellung dieser schön krystallisierenden Verbindung aus den Mutterlaugen des α-Kaliumsalzes ist weiter oben[1]) schon erwähnt worden. Das Salz scheidet sich beim Verdunsten seiner, durch Kochen mit frisch geglühter Tierkohle entfärbten Lösung über Schwefelsäure in grossen, derben, durchsichtigen, schwach gelblich grün gefärbten, monoklinen Krystallen aus, die eine Molekel Krystallwasser enthalten. Sie wurden unter Anleitung des Herrn Dr. C. Bodewig einer genauen krystallographischen Untersuchung unterworfen:

Das Salz krystallisiert in stark lichtbrechenden, prismatischen Krystallen des zwei- und eingliedrigen (monoklinen) Systems. Es ist dichroitisch, parallel der Längsaxe farblos, senkrecht dazu gelbgrün.

Es zeigt einen flach muscheligen Bruch und nach a = ∞ b : α : ∞ c = ∞P∞ eine vollkommene Spaltbarkeit.

---

1) Diese Abhandlung S. 33.

Bei den meisten Krystallen zeigen sich 6 Flächen in der Prismenzone; dieselben sind aber öfters schwer messbar, stark gekrümmt und gestreift. Es wurden beobachtet die Flächen:

$$m = a : b : \infty c = \infty P,$$
$$n = a : \frac{10}{9} b : \infty c = \infty P \frac{10}{9},$$
$$a = a : \infty b : \infty c = \infty P \infty,$$
$$b = \infty a : b : \infty c = {}_{\infty}P\infty,$$
$$p = a^1 : b : c = +P.$$

Nach den Messungen wurden folgende Werte für die Normalenwinkel gefunden[1]):

		Gemessen	Berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0 =$		*71° 3′	—
$m : p = 110 : 11\bar{1} =$		*50° 19′	—
$m : p = \bar{1}10 : 11\bar{1} =$		99° 52′	99° 47′
$p : p = 11\bar{1} : 1\bar{1}\bar{1} =$		*47° 32′,5	—
$n : p = \bar{1}0.9.0 : 11\bar{1} =$		101° 5′	101° 33′
$n : m = 10.90 : 110 =$		2° 1′,5	2° 48′.

Daraus ergiebt sich:

$$a : b : c = 0{,}7168 : 1 : 0{,}5243.$$
$$a/c = \beta = 84° 54'.$$

Die Auslöschungsrichtung steht auf den Prismenflächen schief, auf $a = a : \infty b : \infty c = \infty P \infty$ gerade.

Axenebene ist die Symmetrieebene; durch a ist parallel der Längaxe ein Büschel sichtbar, dessen Austritt im spitzen Winkel β liegt.

Die Analyse führte zu nachstehenden Resultaten:

I. Wasserbestimmung.

0,67 gr des fein gepulverten, lufttrocknen Salzes verloren bei längerm Erhitzen auf 150° — 0,04 gr H_2O.

---

1) Die mit * bezeichneten Werte sind der Rechnung zu Grunde gelegt.

II. Kaliumbestimmung.

0,624 gr des entwässerten Salzes hinterliessen nach vorsichtigem Erhitzen und Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1937 gr K_2SO_4, entsprechend 0,08696 gr K.

Berechnet für	Gefunden.
$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2.OK\end{matrix} + H_2O$	
$H_2O = 6{,}00\,\%$	$5{,}97\,\%$
Berechnet für	Gefunden
$C_9H_5N\begin{matrix}Cl\\SO_2.OK\end{matrix}$	
$K = 13{,}89\,\%$	$13{,}93\,\%$.

m-Chlorchinolin β-Sulfonsaures Baryum.

$(C_9H_5NCl, SO_2.O)_2Ba.$

Wird die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes der β-Sulfonsäure mit Chlorbaryum versetzt, so fällt das Baryumsalz als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Wasser auch nach längerem Kochen kaum löst. Zur Analyse wurde der Niederschlag öfters mit warmem Wasser ausgewaschen und bei 150° getrocknet.

0,2734 gr der Verbindung hinterliessen nach dem Glühen und Abrauchen mit Schwefelsäure 0,10245 gr $BaSO_4$, welche 0,06026 gr Ba entsprechen.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_5NCl, SO_2.O)_2Ba$	
$Ba = 22{,}05\,\%$	$22{,}05\,\%$.

Oxychinolinsulfonsaures Kalium.

$C_9H_5N(OH)SO_2OK + 1aq.$

Schmilzt man das m-Chlorchinolinsulfonsaure Kalium mit Kalihydrat, so wird auffallender Weise, selbst bei längerem Erhitzen, nur das in den Benzolkern der Chinolinmolekel eingetretene Chlor durch Hydroxyl ersetzt, während gleichzeitig das Kaliumsalz einer Oxychinolinsulfonsäure gebildet wird, entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_5N\begin{cases}Cl\\SO_2OK\end{cases} + HKO = C_9H_5N\begin{cases}(OH)\\SO_2OK\end{cases} + KCl.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man in einem geräumigen Silbertiegel, der im Luftbad erhitzt wird, Aetzkali unter Zusatz von wenig Wasser, fügt eine concentrierte Lösung des Kaliumsalzes hinzu und erhitzt die, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende, dünnflüssige Masse noch längere Zeit auf 150°, wobei sie dickflüssig wird und sich dunkel färbt. Die Schmelze wird sodann in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure neutralisiert und durch Abdampfen auf dem Wasserbade concentriert. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des entstandenen Oxychinolinsulfonsauren Kaliums als gelbliches Salz aus; man filtriert, bringt die Mutterlauge zur Trockene und gewinnt den im Rückstand neben Chlorkalium und Kaliumsulfat vorhandenen Rest des Salzes durch Auskochen mit verdünntem Alkohol, der es in der Wärme löst. Durch Umkrystallisieren aus Wasser und verdünntem Alkohol gereinigt, bildet das Salz eine grünlich gelb gefärbte, krystallinische Masse, die, einer Analyse zufolge, 1 Molekel Krystallwasser enthält.

Aus 0,20925 gr Substanz wurden beim Verbrennen 0,294 gr CO_2 und 0,05425 gr H_2O erhalten, welche 0,08018 gr C und 0,006027 gr H entsprechen.

Berechnet für $C_9H_5N\begin{cases}(OH)\\SO_2OK\end{cases} + H_2O$	Gefunden
C = 38,42 %	38,31 %
H = 2,83 %	2,88 %.

Zur weitern Untersuchung reichte die geringe Menge der zu Gebote stehenden Verbindung nicht aus.

Oxydation des m-Chlorchinolinmethylchlorids[1]).

Vor einiger Zeit haben Friedländer und Ostermaier[2]) die interessante Beobachtung gemacht, dass aus

1) Vorläuf. Mitteilung. Ber. d. chem. Ges. XVIII. 428.

2) Ber. d. chem. Ges. XIV, 1920; XV, 332.

Carbostyril bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Isatin und Oxalylanthranilsäure $C_6H_4\begin{cases}1)\ CO.OH\\ 2)\ N\overset{CO.CO.OH}{H}\end{cases}$ entstehen; bei diesem Chinolinderivat wird, ähnlich wie bei dem von Jackson[1]) untersuchten Methylketol $C_6H_4\overset{CH}{\underset{NH}{<}}\!\!>C-CH_3$, welches unter den gleichen Bedingungen Acetylanthranilsäure $C_6H_4\begin{cases}1)\ CO.OH\\ 2)\ N\overset{CO.CH_3}{H}\end{cases}$ liefert, die ringförmige Verknüpfung der Kohlenstoffatome mit dem Stickstoff einfach an der Stelle der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gelöst, unter gleichzeitiger Anlagerung von Sauerstoff.

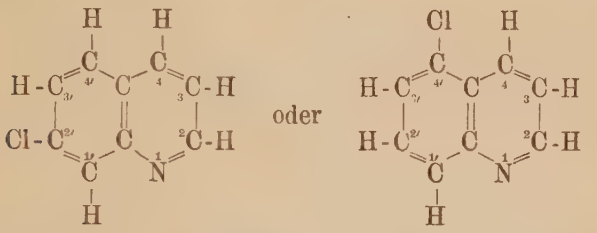
Ein analoges Verhalten zeigen, nach den Versuchen von Claus[2]) und seinen Schülern, auch die Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolins, namentlich Chinolinbenzylchlorid und Chinolinaethylchlorid. Beide liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Abkömmlinge der Anthranilsäure; der Verlauf der Reaction unterscheidet sich nur darin von der beim Carbostyril beobachteten, dass keine einfache Sprengung des Pyridinringes, sondern gleichzeitig eine Abspaltung von Kohlensäure erfolgt. Dieser abweichende Verlauf hat, wie nachstehendes Reactionsschema zeigt, die Bildung eines Formylderivates an Stelle eines Oxalylderivates der Benzyl-, beziehungsweise Aethylanthranilsäure zur Folge:

$$C_6H_4\overset{CH=CH}{\underset{R\ Cl}{N=CH}} + 5O = C_6H_4\overset{CO.OH}{\underset{R}{N}}\!\!>C\overset{H}{=O} + CO^2 + HCl.$$

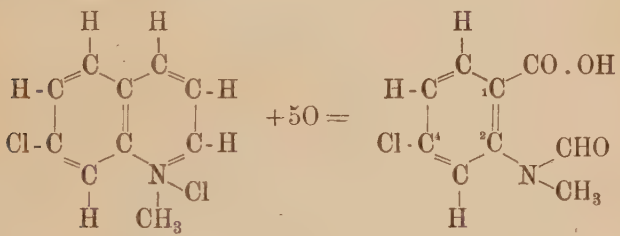
Durch Ausdehnung dieser interessanten Reaktion auf die Halogenalkyladditionsprodukte des m-Chlorchinolins schien

1) Ber. d. chem. Ges. XIV, 885.
2) Ber. d. chem. Ges. XVI. 1283.

es möglich, Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage nach der Constitution dieses Körpers zu gewinnen. Die Oxydation des m-Chlorchinolinmethylchlorids muss, wenn sie in der gleichen Weise wie beim Chinolinbenzylchlorid verläuft (was auch wirklich der Fall ist) zwei verschiedene Verbindungen liefern, je nachdem das Chloratom im m-Chlorchinolin

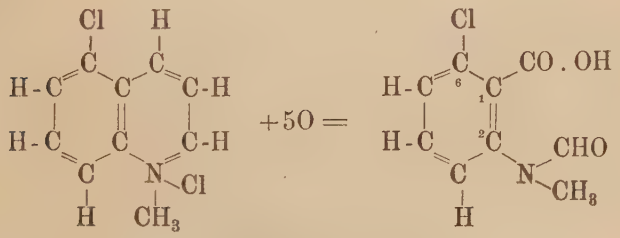


an der Stelle 2^1 oder 4^1 steht; in dem einen Falle muss die Oxydation das Methylformylderivat einer p-Chlor-o-amidobenzoësäure



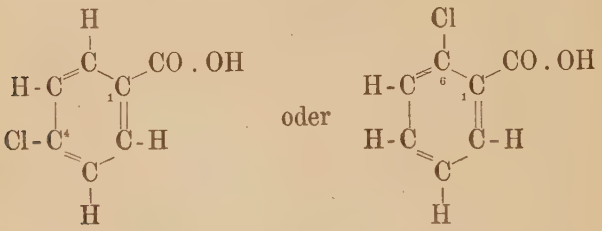
$$+ CO^2 + HCl,$$

im andern Falle dasjenige einer o-Chlor-o-amidobenzoësäure ergeben



$$+ CO^2 + HCl.$$

Am einfachsten würde sich die Constitution solcher Verbindungen, beziehungsweise der ihnen zu Grunde liegenden, bis jetzt noch unbekannten Amidochlorbenzoësäuren durch Ueberführung in p- oder o-Chlorbenzoësäure, also durch Ersetzung der substituirten Amidgruppe durch Wasserstoff feststellen lassen:



Alle in diesem Sinne angestellten Versuche waren jedoch ohne Ergebniss, weil die aus dem Oxydationsprodukte erhaltene Methyl-o-amidochlorbenzoësäure sich sehr leicht in m-Chlormethylanilin $C_6H_4\begin{cases}1)\ NH.CH_3\\3)\ Cl\end{cases}$ und Kohlensäure spaltet, entsprechend der Gleichung

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CO.OH\\N\begin{cases}H\\CH_3\end{cases}\end{cases} = C_6H_4ClN\begin{cases}H\\CH_3\end{cases} + CO_2$$

Eine Entscheidung bezüglich der Constitution des m-Chlorchinolins wird sich mit Hülfe dieser Verbindungen erst dann treffen lassen, wenn es gelingt, wenigstens eine der erwähnten Methylamidochlorbenzoësäuren synthetisch darzustellen.

Zur Ausführung der Oxydation wird eine, aus je 10 gr m-Chlorchinolinmethyljodid durch Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber, in geringem Ueberschuss, hergestellte Lösung des Chlorids mit einer kalten, verdünnten Lösung der, aus nachstehender Gleichung berechneten Menge Kaliumpermanganat nach und nach versetzt.

$$3\,C_{10}H_9Cl_2N + 10KMnO_4 = 3C_9H_7ClNKO_3 + 2KHCO_3 + K_2CO_3 + 3KCl + 10MnO_2 + 2H_2O.$$

Während der Einwirkung, die schon in der Kälte leicht erfolgt, und, wie die rasche Verfärbung, beziehungsweise Entfärbung der Flüssigkeit unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat erkennen lässt, fast augenblicklich beginnt, macht sich ein unangenehmer, etwas an Phenylcarbylamin erinnernder Geruch bemerkbar. Sobald alles Kaliumpermanganat zugesetzt ist, was etwa 1 Stunde in Anspruch nimmt, erwärmt man zur Beendigung der Reaction die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis Entfärbung erfolgt, filtriert vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ab und versetzt das dunkelgelb gefärbte, neutral oder schwach alkalisch reagirende Filtrat mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss, wobei sich ein Farbenumschlag in orange beobachten lässt. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte scheidet sich eine, aus mehr oder weniger deutlich ausgebildeten Nadeln bestehende, rötlich gefärbte Krystallmasse ab, die aus einem Gemenge eines farblosen Körpers mit einer roten Substanz besteht.

Zur Trennung beider behandelt man die Krystalle mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat, welche die farblose Verbindung leicht löst, während der grösste Teil des roten Körpers ungelöst hinterbleibt; um die Lösung von letzterm vollständig zu befreien, schüttelt man sie mit kleinen Mengen Chloroform so lange aus, bis dieses farblos bleibt, filtriert durch ein nasses Filter, fügt verdünnte Salzsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und krystallisiert diesen, unter Anwendung frisch geglühter Tierkohle, aus Alkohol um. Der so erhaltene Körper ist die Methylformyl-o-amidochlorbenzoësäure; das Auftreten einer formylfreien Amidosäure, deren Bildung Claus und Glykherr[1]) bei der Oxydation des Chinolinbenzylchlorids beobachtet haben, liess sich in diesem Falle nicht konstatieren. Die

1) Ber. d. chem. Ges. XVI. 1283.

Methylformyl-o-amidochlorbenzoësäure

$$C_6H_3Cl \begin{cases} 1)\ CO.OH \\ 2)\ N\begin{matrix} CHO \\ CH_3 \end{matrix} \end{cases}$$

krystallisiert in feinen, weissen Blättchen oder Nadeln, die bei 195° zu erweichen beginnen und bei 201°—202° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist in heissem Alkohol, sowie in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht, in kaltem Alkohol bedeutend weniger löslich; in Aether und in Chloroform löst sie sich schwer, von Wasser wird sie auch in der Siedehitze nur in geringer Menge aufgenommen. Die Analyse führte zu nachstehenden Werten:

I. Bei der Verbrennung wurden aus 0,255 gr Substanz 0,474 gr CO_2 und 0,082 gr H_2O erhalten, entsprechend 0,12927 gr C und 0,00911 gr H.

II. Chlorbestimmung. 0,381 gr Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,2555 gr AgCl, welche 0,063183 gr Cl entsprechen.

III. Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,3983 gr Substanz 22,2 ccm N bei 16° C. und 756 mm Barometerstand, entsprechend 0,025745 gr N.

		Berechnet	Gefunden
C_9	= 107,73	= 50,58%	50,69%
H_8	= 8,00	= 3,75%	3,57%
Cl	= 35,37	= 16,61%	16,58%
N	= 14,01	= 6,58%	6,46%
O_3	= 47,88	= 22,48%	—
	212,99	100,00.	

Wird die stark verdünnte Lösung der Formylmethyl-o-amidochlorbenzoësäure mit wenig Salzsäure gekocht, so entsteht, unter Abspaltung von Ameisensäure, die Methyl-o-amidochlorbenzoësäure; destilliert man einen Teil der Flüssigkeit ab, so lässt sich in diesem die Ameisensäure leicht an der, auf Zusatz von Silberlösung erfolgenden Ausscheidung von metallischem Silber erkennen. Uebergiesst man die Formylverbindung mit concentrierter Salzsäure, so

entsteht zuerst die in derben Prismen krystallisierende Salzsäureverbindung der Methyl-o-amidochlorbenzoësäure, welche sich schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade und noch rascher, beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure im Rohr bei 150°, in Kohlensäure und salzsaures m-Chlormethylanilin spaltet. Durch Behandeln mit alkoholischem Kali zerfällt die Verbindung leicht, unter Wasseraufnahme, in Methyl-o-amidochlorbenzoësäure und Ameisensäure.

Methyl-o-amidochlorbenzoësäure.

$$C_6H_3Cl \begin{cases} 1)\ CO\,.\,OH \\ 2)\ NH\,.\,CH_3 \end{cases}$$

Diese Verbindung wird aus der Methylformyl-o-amidochlorbenzoësäure, am besten durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gewonnen; man verjagt nach Beendigung der Reaction den grössten Teil des Alkohols durch Erwärmen auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt aus dieser Lösung die Amidoverbindung durch Zusatz von verdünnter Salzsäure. Die Methyl-o-amidochlorbenzoësäure ist in Wasser, auch beim Kochen, sehr schwer löslich; von Alkohol, dem sie eine starke, bläuliche Fluorescenz erteilt, wird sie leicht aufgenommen und krystallisiert daraus in feinen, weissen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

Bei der Verbrennung wurden aus 0,2834 gr Substanz 0,5382 gr CO_2 und 0,1154 gr H_2O erhalten, welche 0,146782 gr C und 0,012822 gr H entsprechen.

Berechnet für $C_6H_3Cl\langle^{COOH}_{NHCH_3}$	Gefunden
C = 51,74%	51,79%
H = 4,33%	4,52%.

Die Alkalisalze der Methyl-o-amidochlorbenzoësäure sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die Salzsäureverbindung, welche beim Auflösen der Säure in concentrierter Salzsäure entsteht, krystallisiert beim Verdunsten ihrer

Lösung über Schwefelsäure und Aetzkalk in schönen, grossen, flächenreichen, durchsichtigen Prismen, welche bei 186°—187° schmelzen. Mit Platinchlorid giebt die Verbindung weder in salzsaurer noch in alkoholischer Lösung ein Doppelsalz; beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt sie wie die Formylverbindung in salzsaures m-Chormethylanilin und Kohlendioxyd.

Salzsaures m-Chlormethylanilin.

$$C_6H_4 \begin{cases} 1) \ NH \cdot CH_3 \cdot HCl \\ 3) \ Cl \end{cases}$$

Die Methyl-o-amidochlorbenzoësäure sowie ihr Formylderivat zerfallen, wie oben angegeben, beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure in Kohlensäure und salzsaures m-Chlormethylanilin; um diesen Körper weiter zu reinigen und namentlich von den der Zersetzung etwa entgangenen Anteilen der Amidosäure zu befreien, versetzt man die wässerige Lösung des Reactionsproductes mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, nimmt die als Oel ausfallende Base mit Aether auf und löst den nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand in verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure m-Chlormethylanilin in grossen, durchsichtigen, vierseitigen Tafeln, oder, bei rascher Krystallisation, in kleinen, weissen, sternförmig vereinigten Nadeln, die sich in Salzsäure ziemlich schwer, beim Verdünnen mit Wasser bedeutend leichter lösen und bei 164° ohne Zersetzung schmelzen. In Wasser löst sich das Salz in der Kälte, unter Abscheidung eines Teiles der freien Base, zu einer trüben Flüssigkeit; beim Kochen ist diese Zersetzung eine vollkommene.

Die Verbrennung, welche mit Kupferoxyd bei vorgelegtem Bleichromat und langer reducierter Kupferspirale ausgeführt wurde, lieferte für den Kohlenstoff durchgehends zu hohe Werte, die, bei Anwendung von chromsaurem Blei allein, bis zu 0,8% von den berechneten differierten; diese

Abweichungen sind, wie sich leicht feststellen liess, darauf zurückzuführen, dass trotz aller Vorsichtsmassregeln ein Teil des Stickstoffs als salpetrige Säure durchgeht.

I. Aus 0,2125 gr des Salzes wurden 0,3715 gr CO_2 und 0,0965 gr H_2O erhalten, entsprechend 0,10132 gr C und 0,01072 gr H.

II. Bei der Chlorbestimmung des als Salzsäure vorhandenen Chlors lieferten 0,245 gr Substanz 0,1975 gr AgCl, entsprechend 0,04884 gr Cl.

Berechnet für $C_6H_4ClN\langle^{H}_{CH_3}$, HCl	Gefunden
C = 47,20%	47,67%
H = 5,07%	5,04%
Cl = 19,92%	19,93%.

m-Chlormethylanilin-Platinchlorid.

$(C_6H_4ClNH . CH_3, HCl)_2PtCl_4$.

Platinchlorid fällt aus einer salzsauren Lösung des m-Chlormethylanilins einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löst; beim Erkalten scheidet sich das Platindoppelsalz in wasserfreien, dünnen, dunkelkupferroten, durchsichtigen Blättchen ab, welche eine federartige Zeichnung zeigen. Beim Erhitzen auf etwa 190° wird das Salz dunkelbraun und schmilzt über 210° unter starker Zersetzung.

Platinbestimmung.

Beim Glühen bis zum constanten Gewicht hinterliessen 0,333 gr des Salzes 0,0932 gr Platin.

Berechnet für $(C_7H_8NCl, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt = 28,12%	27,99%.

Das aus dem salzsauren Salz durch Kalilauge abgeschiedene m-Chlormethylanilin ist eine ölige, wie Anilin riechende Flüssigkeit, welche auch beim Einstellen in eine Kältemischung nicht fest wurde; sein Siedepunkt liegt, so-

weit sich das bei der geringen Menge der zu Gebote stehenden Base feststellen liess, in der Nähe von 240°. Das m-Chlormethylanilin besitzt, wie aus dem Verhalten seines salzsauren Salzes gegen Wasser hervorgeht, nur schwach basische Eigenschaften; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es ein öliges, beim Abkühlen nicht erstarrendes Acetylderivat, das sich in Essigsäure schwer, in Alkohol bedeutend leichter löst und sich auch aus dieser Lösung immer als Oel wieder abscheidet.

Methyl-pseudo-chlorisatin.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}1)\ CO\diagdown CO\\ 2)\ N\diagup CH_3\end{cases}$$

Wie schon weiter oben[1]) erwähnt wurde, erhält man bei der Oxydation des Chlorchinolinmethylchlorids mit Kaliumpermanganat neben der Formylmethyl-o-amidochlorbenzoësäure noch eine rote Substanz, welche beim Auflösen der Formylverbindung in kohlensaurem Natron zum grössten Teil ungelöst hinterbleibt. Die in Lösung gegangenen Anteile lassen sich dem rotgelb gefärbten, alkalischen Filtrate durch Ausschütteln mit Chloroform entziehen. Zur Reinigung löst man die Gesammtmenge des Körpers zunächst in Chloroform, filtriert, destilliert nach Zusatz von Wasser das Chloroform ab und nimmt den Rückstand mit einer grössern Menge siedenden Wassers auf, aus dem sich der Körper beim Erkalten in roten Nadeln abscheidet. Tierkohle entzieht ihn beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösung. Seinem Verhalten, seiner Entstehung, sowie den Ergebnissen der Analyse zu Folge hat man den Körper des Methylpseudo-chlorisatin $C_6H_3Cl\begin{cases}1)\ CO\diagdown CO\\ 2)\ N\diagup CH_3\end{cases}$ zu betrachten; der Verlauf der Oxydation beim m-Chlorchino-

1) Diese Abhandlung S. 47.

linmethylchlorid ist somit dem von Friedländer und Ostermaier[1]) beim Carbostyril beobachteten auch in der Hinsicht sehr ähnlich, dass neben einem Derivat der Anthranilsäure ein dem Isatin nahestehender Körper entsteht.

Da Claus[2]) bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte des Chinolinbenzylchlorids und Chinolinaethylbromids über die Bildung eines entsprechenden Isatinderivates nichts erwähnt hat, wurde das Chinolinaethylchlorid gleichfalls der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, um festzustellen, ob bei diesem Körper die Reaction in anderer Weise als beim m-Chlorchinolinmethylchlorid verläuft. Die nach dem Abfiltrieren des Mangansuperoxydhydrates erhaltene hellgelbe Lösung nahm, wie bei letzterem, auf Zusatz von Salzsäure zwar auch einen rötlich gelben Farbenton an, beim Ausschütteln mit Aether oder Chloroform liess sich derselben jedoch nur ein hellgelbes Harz entziehen, aus welchem ein krystallisierbares Produkt mit den Eigenschaften des von Baeyer[3]) untersuchten Aethylpseudoisatins nicht isoliert werden konnte. Die Reaction scheint somit beim Chinolinaethylchlorid in der Tat etwas anders zu verlaufen als beim m-Chlorsubstitutionsprodukte.

Das Methylpseudochlorisatin $C_6H_3Cl\begin{cases}1) & CO\diagdown\diagup CO \\ 2) & N\diagup\diagdown CH_3\end{cases}$, ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether; von Chloroform wird es sehr leicht aufgenommen. Aus heisser wässeriger Lösung krystallisiert es in langen, feinen, stark seideglänzenden Nadeln von hochroter Farbe, welche viel äussere Aehnlichkeit mit Alizarin haben. Die Verbindung schmilzt bei 191° und ist unzersetzt flüchtig; sie sublimiert, wenn auch schwierig, in feinen roten Nadeln. Mit Steinkohlentheerbenzol

1) Ber. d. chem. Ges. XIV. 1920; XV. 332.
2) Ber. d. chem. Ges. XVI. 1283.
3) Ber. d. chem. Ges. XVI. 2193.

und concentrierter Schwefelsäure behandelt liefert sie ein in Aether mit kornblumenblauer Farbe lösliches Indophenin; die Färbung geht jedoch rasch in ein schmutziges Violett über.

In einer kalten Lösung der kohlensauren Alkalien ist das Methylpseudochlorisatin fast unlöslich, in verdünntem Ammoniak löst es sich schwer, in den ätzenden Alkalien leicht mit hellgelber Farbe, während seine sonstigen Lösungen rotgelb gefärbt sind. Die Verbindung besitzt nur schwach saure Eigenschaften und wird aus ihrer Lösung in Barytwasser schon durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt.

Während bei der Analyse die für Chlor, Stickstoff und Wasserstoff erhaltenen Zahlen mit den aus der Formel $C_6H_3Cl\begin{ $ berechneten gut übereinstimmten, ergaben sämmtliche Kohlenstoffbestimmungen Werte, die 1 bis $1^1/_2$ % zu hoch waren, obgleich die Verbrennungen wie gewöhnlich mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducierter Kupferspirale ausgeführt wurden. Die Ursache dieser fehlerhaften Bestimmungen war, wie sich leicht feststellen liess, darauf zurückzuführen, dass wieder, wie beim salzsauren m-Chlormethylanilin, trotz vorgelegter reducierter Kupferspirale ein nicht unbeträchtlicher Teil des Stickstoffs als salpetrige Säure, beziehungsweise als Stickoxyd, das Verbrennungsrohr verliess. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupfer- und Silberspirale wurden gleichfalls keine besser stimmenden Werte erzielt und auch der Versuch, die von der Kalilauge aufgenommene Menge salpetriger Säure durch Titration zu bestimmen und in Abzug zu bringen, lieferte kein vollkommen befriedigendes Resultat. Genau stimmende Zahlen für den Kohlenstoffgehalt liessen sich in diesem und in allen ähnlichen Fällen erst erzielen, als auf Vorschlag des Herrn Dr. La Coste zwischen das

Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat ein zweiter mit Chromsäurehaltiger, concentrierter Schwefelsäure gefüllter Absorptionsapparat eingeschaltet wurde, der jede Spur salpetriger Säure zurückhielt. Da die Chromsäurelösung etwas schäumt, ist es nötig ein mit Glaswolle gefülltes Röhrchen an den Chromsäureapparat anzusetzen.

I. Verbrennung. Aus 0,2712 gr Substanz wurden auf diese Weise 0,5498 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O erhalten, welche 0,149945 gr C und 0,009055 gr H entsprechen.

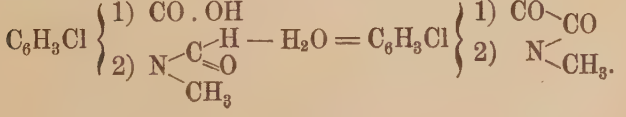
II. Chlorbestimmung. 0,3228 gr Substanz ergaben nach der Methode von Carius 0,2362 gr AgCl, entsprechend 0,05842 gr Cl.

Bei einer zweiten Bestimmung lieferten 0,3896 gr Substanz 0,2855 gr AgCl, entsprechend 0,0706 gr Cl.

III. Stickstoffbestimmung. 0,381 gr Substanz gaben nach der Methode von Zulkowsky bei 14° C. und einem Barometerstande von 744 mm 23,5 ccm N oder 0,02706 gr N.

	Berechnet für	Gefunden
C_9 = 107,73	= 55,24 %	55,29 %
H_6 = 6,00	= 3,07 %	3,33 %
Cl = 35,37	= 18,13 %	I. 18,04 % II. 18,12 %
N = 14,01	= 7,19 %	7,10 %
O_2 = 31,92	= 16,37 %	—
195,03	100,00.	

Die Frage, in welcher Weise die Bildung des Methylpseudochlorisatins aus m-Chlorchinolinmethylchlorid erfolgt, namentlich ob der Körper direct aus dem Chinolinderivat oder aus einem zuvor entstandenen Zwischenprodukt hervorgeht, konnte nicht entschieden werden. Am nächsten liegt wohl die Vermutung, das Methylpseudochlorisatin entstehe aus der Methylformyl-o-amido-chlorbenzoësäure durch Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung



Alle Versuche, eine solche Condensation aus der Methylformyl-o-amidochlorbenzoësäure zu bewerkstelligen, haben in alkalischer und in saurer Lösung jedoch zu keinem Resultat geführt.

Da Friedländer und Ostermaier bei der Oxydation von Carbostyril mit Kaliumpermanganat neben Isatin ein Oxalylderivat der Anthranilsäure erhalten haben, so scheint die Annahme nicht ausgeschlossen, dass auch bei der Oxydation des m-Chlorchinolinmethylchlorids in erster Phase eine Oxalylverbindung entsteht von der Zusammensetzung $C_6H_3Cl\begin{cases}1)\ CO.OH\\ 2)\ N\begin{cases}CO.CO.OH.\\ CH_3\end{cases}\end{cases}$ Aus einem derartigen Körper würde dann, durch Abspaltung von Kohlendioxyd, die oben beschriebene Formylverbindung hervorgehen

$$C_6H_3Cl\begin{cases}1)\ CO.OH\\ 2)\ N\begin{cases}CO.COOH\\ CH_3\end{cases}\end{cases} = C_6H_3Cl\begin{cases}1)\ CO.OH\\ 2)\ N\begin{cases}C\begin{cases}H\\ =O\end{cases}\\ CH_3\end{cases}\end{cases} + CO_2,$$

und durch gleichzeitigen Wasserverlust könnte sich leicht das Isatinderivat bilden

$$C_6H_3Cl\begin{cases}1)\ CO.OH\\ 2)\ N\begin{cases}CO.COOH\\ CH_3\end{cases}\end{cases} = C_6H_3Cl\begin{cases}1)\ CO\begin{cases}\\ CO\end{cases}\\ 2)\ N\begin{cases}\\ CH_3\end{cases}\end{cases}$$
$$+CO_2+H_2O.$$

II. Para- und Ortho-Chlorchinolin.

Da beim m-Chlorchinolin nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob es als einheitliche Verbindung zu betrachten ist oder aus einem Gemenge zweier Isomeren besteht, so wurden auch para- und ortho-Chlorchinolin in den Kreis der Untersuchung gezogen, denn eine Vergleichung dieser, nur in einer Modification existierenden, nahe verwandten Verbindungen mit dem m-Chlorchinolin konnte möglicherweise einige Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage liefern. Auch schien es ferner nicht ohne Interesse, das Verhalten dieser isomeren Körper, beziehungsweise ihrer Halogenalkyladditionsprodukte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kennen zu lernen.

Wie das m-Chlorchinolin, so konnten auch die beiden isomeren Basen durch Einwirkung von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure auf die entsprechenden Chloraniline leicht erhalten werden.

Darstellung der zur Gewinnung von para- und ortho-Chlorchinolin nötigen Chloraniline.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des para- und ortho-Chloranilins diente das Gemenge der beiden entsprechenden Chlornitrobenzole, welche sich beim Eintragen von Chlorbenzol in kalte rauchende Salpetersäure bilden und durch Behandeln mit Alkohol von einander trennen lassen; beim Waschen mit kleinen Mengen kalten Alkohols geht die leicht lösliche, niedrig schmelzende ortho-Verbindung

zuerst in Lösung, während der grösste Teil des als Hauptprodukt entstandenen para-Chlornitrobenzols als feste Masse auf dem Saugfilter zurückbleibt und durch einmalige Krystallisation aus siedendem Alkohol in vollkommen reinem Zustand erhalten werden kann. Aus der alkoholischen Lösung, welche alles o-Chlornitrobenzol und daneben noch eine nicht unbeträchtliche Menge der p-Verbindung enthält, scheidet sich bei Winterkälte noch ein Teil der letztern in blätterigen Krystallen aus; man filtriert, verjagt den Alkohol, unterwirft den Rückstand der fractionierten Destillation und befreit die zwischen 240° und 245° siedenden Anteile nach dem von Jungfleisch[1]) angegebenen Verfahren möglichst vollständig von dem noch darin enthaltenen p-Chlornitrobenzol.

Die beiden Nitroverbindungen wurden mit Zinn und Salzsäure reduciert und die entstandenen Chloraniline in der schon eingangs bei der meta-Verbindung ausführlich geschilderten Weise[2]) abgeschieden und gereinigt. Die Gesammtmenge des p-Chloranilins ging bei der Destillation zwischen 230°—231°[3]) über und erstarrte beim Abkühlen zu einer bei 70° schmelzenden Krystallmasse; den gleichen Schmelzpunkt zeigten auch die durch Krystallisation aus Petroleumaether gewonnenen grossen Prismen.

Das o-Chloranilin, dem, wie sich bei der Destillation ergab noch eine grössere Menge der para-Verbindung beigemischt war, wurde sorgfältigst fraktioniert und das zwischen 207° und 210° übergehende Destillat gesondert aufgefangen; die höher siedenden Anteile, welche noch viel p-Chloranilin enthielten, wurden durch Ausfrieren von diesem möglichst befreit und von neuem der fractionierten Destillation unterworfen. Eine vollständige Trennung der beiden Verbindungen konnte jedoch, wie sich beim Verarbeiten des

1) Jahresber. f. Chemie 1868, 344.

2) Diese Abhandlung S. 10.

3) Hofmann, Annalen 53, 1. Mills Annalen 176, 355.

aus dem nicht erstarrenden Produkte erhaltenen Chlorchinolins zeigte, auf diese Weise nicht erzielt werden.

Darstellung und Eigenschaften des para-Chlorchinolins und einiger seiner Derivate.

Para-Chlorchinolin

$$C_9H_6NCl = C_6H_4 \begin{cases} 1)\ N & = CH \\ 2)\ CH & = CH, \\ 4)\ Cl & \end{cases}$$

das sich unter Einhaltung des bei der m-Verbindung ausführlich geschilderten Verfahrens leicht rein und in reichlicher Menge gewinnen lässt, wurde zuerst von La Coste dargestellt[1]), der die Base jedoch nicht näher untersuchte und sie, augenscheinlich in Folge einer anhaftenden Verunreinigung, nur in flüssigem Zustand unter den Händen hatte; Skraup und Tennenbaum[2]) beschreiben die Verbindung als festen, bei 264° siedenden Körper.

Das aus dem Dichromat abgeschiedene p-Chlorchinolin destillierte, bis auf einen kleinen Rest, zwischen 262° und 264° und erstarrte beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse; zum Zweck vollständiger Reinigung wurde diese zu Pulver zerrieben und bei einer Temperatur von ungefähr 15° C. zwischen Filtrierpapier, das häufig erneuert wurde, so lange stark gepresst, als das Papier noch Flüssigkeit aufnahm. Der Siedepunkt des so gereinigten p-Chlorchinolins wurde bei 262°—263° gefunden; bei langsamem Erkalten krystallisiert es in dicken, durchsichtigen, farblosen Säulen, welche dem rhombischen Krystallsysteme angehören. Die Verbindung schmilzt bei 41°—42° und erstarrt wieder bei 37°; sie lässt sich mit den Wasserdämpfen destillieren, ist jedoch schwerer flüchtig als das m-Chlorchinolin; in

---

1) Ber. d. chem. Ges. XV. 559.

2) Ber. d. chem. Ges. XV. 894.

ihrem sonstigen Verhalten ist sie diesem sehr ähnlich, wird aber von den verschiedenen Lösungsmitteln etwas schwerer aufgenommen. In Wasser löst sich das p-Chlorchinolin auch beim Erhitzen nur wenig; von verdünntem Alkohol wird es in der Wärme ziemlich leicht gelöst und krystallisiert aus diesem wie auch aus seiner wässerigen Lösung in feinen, langen, weissen Nadeln. Starker Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. lösen es sehr leicht. Sein specifisches Gewicht wurde bei 14,6° zu 1,3768 und bei einer zweiten, bei 15° ausgeführten Bestimmung zu 1,3766 gefunden; es beträgt also im Mittel 1,3767. Als starke Base verbindet sich das p-Chlorchinolin leicht mit Säuren zu meist schön krystallisierenden, in Wasser löslichen Salzen, welche durch kaltes Wasser nicht zersetzt werden.

Bei der Verbrennung, die wie gewöhnlich mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducierter Kupferspirale ausgeführt wurde, ergaben 0,2032 gr Substanz 0,492 gr CO_2 und 0,0669 gr H_2O, entsprechend 0,13418 gr C und 0,00743 gr H.

	Berechnet für C_9H_6NCl	Gefunden
C =	66,05 %	66,03 %
H =	3,68 %	3,65 %.

Im p-Chlorchinolin und ebenso in der meta-Verbindung sind die Chloratome sehr fest gebunden und lassen sich ebensowenig wie das Brom des von La Coste[1]) untersuchten p-Bromchinolins durch gleichzeitige Behandlung mit Chlor- oder Brombenzol, beziehungsweise mit Halogenalkylen und Natrium durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzen; auch bei Zusatz von etwas Essigaether, der in vielen Fällen den Eintritt einer Reaction bewirkt, konnte kein günstigeres Resultat erzielt werden.

Salzsaures p-Chlorchinolin.

C_9H_6NCl, HCl.

Dieses Salz krystallisiert beim Erkalten einer heissen,

1) Ber. d. chem. Ges. XV. 562.

concentrierten Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in derben, weissen Nadeln, welche durch Abspülen mit starkem Alkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit werden; es ist nicht zerfliesslich, jedoch leicht löslich in Wasser, verdünntem Alkohol und Salzsäure. Von starkem Alkohol wird es weniger leicht gelöst, in Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen färbt sich das Salz, unter Zersetzung, langsam dunkel und schmilzt, nicht sehr scharf, bei etwa 190°. Die Reinheit des Körpers liess eine Bestimmung des als Salzsäure vorhandenen Chlors erkennen.

0,2412 gr Substanz lieferten 0,1733 gr AgCl, entsprechend 0,042875 gr Cl.

Berechnet für C_9H_6NCl, HCl	Gefunden
Cl = 17,73 %	17,77 %.

Das aus der Lösung des salzsauren p-Chlorchinolins auf Zusatz von Platinchlorid ausfallende

Platindoppelsalz,

$(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4 + 2aq.$,

welches schon La Coste sowie Skraup und Tennenbaum (l. c.) als hellgelben, krystallinischen Niederschlag mit 2 Molekeln Wasser beschrieben haben, lässt sich durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Lösung bringen und krystallisiert daraus in feinen, flachen Nadeln von hellorangeroter Farbe, die gleichfalls 2 Molekeln Krystallwasser enthalten.

I. Wasserbestimmung. 0,2385 gr des Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0103 gr H_2O.

Berechnet für $(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4+2H_2O$	Gefunden
H_2O = 4,66 %	4,32 %.

II. Platinbestimmung. 0,2282 gr des entwässerten Salzes hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0605 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 26,45%	26,50%.

Auch mit Zinnchlorür bildet das salzsaure p-Chlorchinolin ein in weissen, feinen Blättchen krystallisierendes Doppelsalz, das in Salzsäure und Wasser löslich ist.

Saures Schwefelsaures p-Chlorchinolin.

$C_9H_6NCl, H_2SO_4 + 1aq.$

Das Salz wurde aus den bei der Destillation des p-Chlorchinolins mit Dampf erhaltenen wässerigen Lösungen durch Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure gewonnen; aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in grossen, derben Prismen aus mit 1 Molekel Krystallwasser, das es beim Stehen über Schwefelsäure nur schwer abgiebt. Beim Liegen an der Luft färbt sich das Salz schwach gelblich; beim Erwärmen schmilzt es zwischen 118° und 120°.

Bei der Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes lieferten 0,317 gr des wasserhaltigen Salzes 0,266 gr $BaSO_4$, entsprechand 0,11182 gr H_2SO_4.

Beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure bei wenig erhöhter Temperatur verloren 0,483 gr des Salzes 0,03 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_6NCl, H_2SO_4 + H_2O$	
H_2SO_4 = 35,07%	35,24%
H_2O = 6,43%	6,21%.

Eine Schwefelsäurebestimmung im getrockneten Salz ergab bei Anwendung von 0,4705 gr Substanz 0,4178 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,1756 gr H_2SO_4 oder 37,33% H_2SO_4; aus der Formel berechnen sich 37,48%.

Dichromsaures p-Chlorchinolin.

$(C_9H_6NCl)_2H_2Cr_2O_7$.

Dieses gut krystallisierende Salz wird erhalten, wenn man eine verdünnte schwefelsaure Lösung von p-Chlorchi-

nolin mit doppelt chromsaurem Kali kocht und den beim Erkalten sich ausscheidenden Krystallbrei aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Chromsäure umkrystallisiert; es schiesst dann in langen, orangegelben, stark glänzenden Nadeln an, die nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser vollkommen rein sind. Das Salz ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als das der meta- und ortho-Verbindung; heisses Wasser löst es ziemlich leicht, bewirkt aber eine teilweise Zersetzung, die sich jedoch durch Zusatz von Chromsäure verhindern lässt. Die Analyse führte zu nachstehenden Resultaten:

I. Verbrennung. 0,227 gr Substanz lieferten, in gewöhnlicher Weise verbrannt, 0,329 gr CO_2 und 0,05375 gr H_2O, entsprechend 0,08973 gr C und 0,005972 gr H.

II. Stickstoffbestimmung. Aus 0,3722 gr des Salzes wurden bei einem Barometerstande von 746 mm und einer Temperatur von 13° C 15,8 cc oder 0,018325 gr N erhalten.

III. Chlorbestimmung. Der Chlorgehalt wurde durch Glühen mit Aetzkalk und Fällen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat bestimmt; 0,486 gr Substanz ergaben 0,254 gr AgCl entsprechend 0,062812 gr Cl.

IV. Chrombestimmung. Beim Glühen im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht hinterliessen 0,667 gr des lufttrocknen Salzes 0,1857 gr Cr_2O_3, entsprechend 0,0127464 gr Cr.

		Berechnet	Gefunden
C_{18}	= 215,46	= 39,55%	39,53%
H_{14}	= 14,00	= 2,57%	2,63%
N_2	= 28,02	= 5,14%	4,92%
Cl_2	= 70,74	= 12,98%	12,92%
Cr_2	= 104,90	= 19,25%	19,11%
O_7	= 111,72	= 20,51%	—
	544,84	100,00.	

p-Chlorchinolinmethyljodid.

$C_9H_6NCl, CH_3J.$

Das Jodmethylat des p-Chlorchinolins, welches schon La Coste[1]) beschrieben hat, wurde zur Ausführung von Oxydationsversuchen in etwas grösserer Menge dargestellt. Man erhitzt zweckmässig gleiche Teile p-Chlorchinolin und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden im Wasserbad, extrahiert das gepulverte, gelbrote, krystallinische Additionsprodukt mit Aether, um unverändertes Chlorchinolin und Jodmethyl zu entfernen und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um, aus dem sich die Verbindung in kleinen, safrangelben, derben Krystallen ausscheidet. Das p-Chlorchinolinmethyljodid ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich, als die m-Verbindung; von Aether wird es nicht gelöst. Durch Digerieren der wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber lässt es sich leicht in das entsprechende Chlorid umwandeln. Beim Erhitzen über 200° färben sich die Krystalle immer mehr dunkelrot und beginnen bei etwa 240° zu schmelzen.

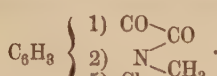
Oxydation des p-Chlorchinolinmethylchlorids.

Zur Ausführung der Oxydation, die, wie sich gezeigt hat, genau wie bei der meta-Verbindung verläuft, wurden je 10 gr des Jodides in Wasser gelöst, durch Digerieren mit Chlorsilber in das Chlorid umgewandelt und nach und nach mit einer verdünnten Lösung von 18 gr Kaliumpermanganat versetzt. Nach Beendigung der rasch eintretenden und unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches verlaufenden Reaction wurde die dunkelgelb gefärbte, schwach alkalisch reagirende Lösung vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltriert und mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, wobei sie eine rötliche Farbe annahm.

1) Ber. d. chem. Ges. XV. 560.

Als nach 24 stündigem Stehen keine Ausscheidung eines festen Körpers erfolgte, wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, um die entstandene Formylmethylamidochlorbenzoësäure zu binden und sodann mit Chloroform ausgeschüttelt. Von der rotgelb gefärbten Lösung wurde hierauf, nach Zusatz von etwas Wasser, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand in einer grössern Menge siedenden Wassers gelöst; beim Erkalten krystallisiert ein, dem weiter oben[1]) beschriebenen sehr ähnliches Isatinderivat aus, welches zufolge seiner Entstehung aus p-Chlorchinolin aufzufassen ist als

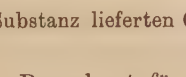
Methylpseudo-α-meta-Chlorisatin.



Die Verbindung bildet lange, feine, rote Nadeln, welche über 140° erhitzt, zu erweichen beginnen und bei 153°—154° schmelzen; sie ist in Wasser, Alkohol u. s. w. bedeutend leichter löslich als das aus dem m-Chlorchinolinmethylchlorid erhaltene Methylpseudochlorisatin.

Die Reinheit des Körpers ergab eine Chlorbestimmung, welche nach der Methode von Carius ausgeführt wurde.

0,205 gr Substanz lieferten 0,1508 gr Chlorsilber, entsprechend 0,03729 gr Cl.

Berechnet für	Gefunden
	
Cl = 18,13 %	18,19 %.

1) Diese Abhandlung S. 52.

Methylformyl-o-amido-α-meta-Chlorbenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}1)\ CO.OH\\ 2)\ N\begin{cases}CHO\\ CH_3\end{cases}\\ 5)\ Cl\end{cases}.$$

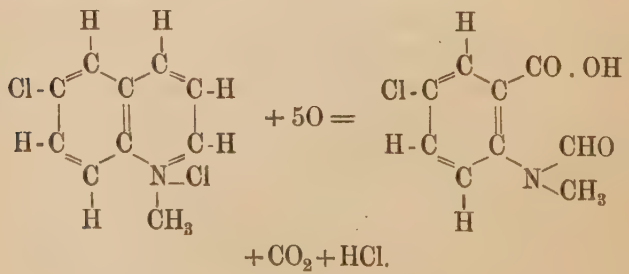
Diese Säure scheidet sich aus der alkalischen und durch Eindampfen concentrierten Lösung, aus welcher das Methylpseudochlorisatin durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt wurde, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zunächst als Oel aus, das aber nach kurzer Zeit zu einer gelblichen krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in kleinen, weissen Prismen, welche sich sehr leicht in Alkohol, etwas weniger reichlich in Aether lösen und bei 120°—122° schmelzen; die Lösungen sind durch eine schön blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

Eine Bestimmung des Chlorgehaltes nach der Methode von Carius führte zu nachstehenden Zahlen:

0,2853 gr Substanz lieferten 0,1908 gr AgCl, entsprechend 0,047183 gr Cl.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_3Cl\begin{cases}CO.OH\\ N\begin{cases}CHO\\ CH_3\end{cases}\end{cases}$	
Cl = 16,61%	16,52%.

Die Constitution der Verbindung ergiebt sich leicht, wenn man ihre Entstehung aus p-Chlorchinolinmethylchlorid berücksichtigt, die sich durch nachstehendes Reactionsschema ausdrücken lässt:



Wird die Methylformyl-o-amido-α-m-chlorbenzoësäure mit Salzsäure erwärmt, so entsteht zunächst die formylfreie Verbindung, welche sich jedoch beim Abrauchen mit concentrierter Salzsäure leicht in Kohlensäure und salzsaures p-Chlormethylanilin $C_4H_4\begin{cases}1)\ NH.CH_3\\4)\ Cl\end{cases}$, HCl vom Schmelzpunkt 124°—125° spaltet.

Tetrahydro-p-Chlorchinolin.

$C_9H_{10}NCl$.

Während das von Friedländer und Ostermaier[1]) aus Carbostyril gewonnene α-Chlorchinolin beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure sein Chlor verliert und in Tetrahydrochinolin übergeht, liefert das p-Chlorchinolin unter den gleichen Bedingungen das entsprechende Chlorderivat dieser Hydroverbindung. Bei der Darstellung dieses Körpers ist es jedoch notwendig, das p-Chlorchinolin mit einem Ueberschuss von Zinn und concentrierter Salzsäure auf etwa 100° zu erhitzen, denn bei niedrigerer Temperatur und unter Anwendung von verdünnter Salzsäure erfolgt keine Einwirkung, wie sich bei der Untersuchung des in feinen, weissen Blättchen auskrystallisierenden Zinndoppelsalzes ergab. Nach Entfernung des Zinnes durch Schwefelwasserstoff krystallisierte aus dem stark eingeengten Filtrat, beim Verweilen über Kalk und Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, eine Verbindung in langen, weissen Nadeln, die durch Bestimmung des Schmelzpunktes (190°—191°) und des als Salzsäure vorhandenen Chlors als das salzsaure Salz des unveränderten p-Chlorchinolins erkannt wurde.

0,373 gr Substanz lieferten 0,2685 gr AgCl, entsprechend 0,066397 gr Chlor oder 17,80% Cl, statt der aus der Formel des Salzes berechneten 17,73% Cl.

Um das p-Chlorchinolin in die Hydroverbindnng zu verwandeln, versetzt man eine Lösung von 10 gr p-Chlorchinolin in viel concentrierter Salzsäure mit Zinn im Ueber-

1) Ber. d. chem. Ges. XV. 334.

schuss und erhitzt auf dem Wasserbade, bis das zuerst als dicker, weisser Niederschlag ausfallende Zinndoppelsalz des p-Chlorchinolins in Lösung gegangen und eine starke Wasserstoffentwicklung eingetreten ist. Beim Abkühlen der vom Zinn abgegossenen Lösung krystallisiert das weisse Zinndoppelsalz des Tetrahydro-p-Chlorchinolins aus, das man durch Absaugen von der Mutterlauge trennt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine auf 50—60° erwärmte wässerige Lösung zerlegt. Nach dem Abfiltrieren des Zinnniederschlages dampft man die stark verdünnte salzsaure Lösung des Hydrochlorchinolins, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, in einem weithalsigen Kolben auf ein kleines Volumen ein und erhält dann beim Erkalten die Verbindung in farblosen Krystallen. Unterlässt man das Einleiten von Schwefelwasserstoff, so nimmt die Lösung unter teilweiser Zersetzung des Salzes eine dunkelrote Färbung an.

Salzsaures Tetrahydro-p-Chlorchinolin.

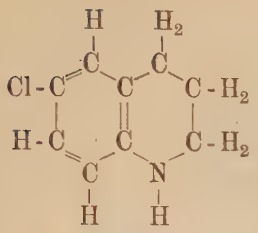
$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} 1)\ NH - CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ 2)\ CH_2 - CH_2 \\ 4)\ Cl \end{array} \right., \ HCl.$$

Das Salz krystallisiert in feinen, flachen, verfilzten, weissen Nadeln von starkem Perlmutterglanz, die sich in concentrierter Salzsäure sehr schwer, auf Zusatz von Wasser bedeutend leichter lösen. Beim Erhitzen über 160° färben sich die Krystalle rötlich, erweichen und schmelzen bei 185°.

Eine Bestimmung des als Salzsäure vorhandenen Chlors ergab folgende Zahlen:

0,3423 gr Substanz lieferten 0,2413 gr AgCl, entsprechend 0,059671 gr oder 17,43 % Chlor; aus der Formel $C_9H_{10}NCl, HCl$ berechnen sich 17,38 % Cl.

Das durch Kalilauge aus der Lösung des salzsauren Salzes abgeschiedene Tetrahydro-p-chlorchinolin



ist ein stark lichtbrechendes Oel, welches unzersetzt destillierbar ist und wie Chlorchinolin riecht. Etwa anhängendes, unverändertes p-Chlorchinolin lässt sich leicht beseitigen, wenn man die durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des Lösungsmittels gewonnene, freie Base mit concentrierter Salzsäure versetzt; es krystallisiert dann das in der Säure schwer lösliche Salz der Hydroverbindung aus, während das leichter lösliche salzsaure p-Chlorchinolin in Lösung bleibt.

Acetyl-tetrahydro-p-Chlorchinolin.

$C_9H_9ClN \cdot COCH_3$.

Als secundäres Amin liefert das Tetrahydro-p-chlorchinolin beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflusskühler ein Acetylderivat, das, nach dem Abdestillieren des unveränderten Acetylchlorids aus dem Wasserbade, als Oel hinterbleibt; lässt man den Körper unter Wasser, dem man zweckmässig einige Tropfen Natronlauge zusetzt, einige Zeit stehen, so erstarrt er, namentlich bei wiederholtem Reiben mit einem Glasstabe, zu einer krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in sehr langen, weissen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 68—69° erhalten wird. Das Acetyl-tetrahydro-p-Chlorchinolin ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Petroleumaether, sowie in kochendem Wasser; in concentrierten Säuren löst es sich und fällt auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus.

Bei der Verbrennung ergaben 0,2408 gr Substanz 0,555 gr CO_2 und 0,126 gr H_2O, entsprechend 0,151364 gr C und 0,014 gr H.

Berechnet für $C_9H_9ClNCO.CH_3$	Gefunden
C = 62,99%	62,86%
H = 5,75%	5,81%.

Nitro-p-Chlorchinolin.

$C_9H_5Cl(NO_2)N$.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass aus dem m-Chlorchinolin beim Nitrieren zwei isomere Mononitroderivate hervorgehen, schien es nicht ohne Interesse festzustellen, ob bei der p-Verbindung ein Gleiches der Fall ist, oder ob diese, wie das von La Coste[1]) untersuchte p-Bromchinolin, nur ein Mononitroderivat zu bilden im Stande ist.

Zur Darstellung des Nitrokörpers trägt man geschmolzenes p-Chlorchinolin tropfenweise in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrierter Schwefelsäure ein, giesst nach Beendigung der Reaction, die sehr rasch verläuft, die Lösung in Wasser und reinigt das als gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag ausfallende Nitroproduct durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, unter Anwendung von frisch geglühter Tierkohle. Das in langen, schwach gefärbten durchsichtigen Nadeln auskrystallisierende Nitro-p-chlorchinolin erwies sich als vollkommen einheitlich und auch beim Verarbeiten der Mutterlaugen konnte eine isomere Verbindung nicht aufgefunden werden; aus warmem Aether erhält man es in prachtvollen langen, durchsichtigen Säulen, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Die Verbindung schmilzt bei 126°—127° und sublimiert bei längerm Erhitzen auf 90°—100° in langen, feinen, weissen Nadeln; in ihrem sonstigen Verhalten, namentlich den verschiedenen

1) Ber. d. chem. Ges. XV. 1918.

Lösungsmitteln gegenüber ist es den Nitro-m-Chlorchinolinen sehr ähnlich.

Bei der Verbrennung wurden aus 0,2195 gr Substanz 0,417 gr CO_2 und 0,0545 gr H_2O erhalten, welche 0,113727 gr C und 0,0060555 gr H entsprechen.

Berechnet für $C_9H_5Cl(NO_2)N$	Gefunden
C = 51,78 %	51,81 %
H = 2,40 %	2,75 %.

Das Nitro-p-Chlorchinolin wird von concentrierten Säuren leicht aufgenommen und durch Wasser, sowie durch ätzende und kohlensaure Alkalien, in denen es unlöslich ist, aus diesen Lösungen wieder gefällt. Aus seiner Lösung in concentrierter Salzsäure krystallisirt das salzsaure Salz in sternförmig vereinigten, langen, farblos durchsichtigen Prismen.

Nitro-p-Chlorchinolin-Platinchlorid.

$(C_9H_5Cl(NO_2)N, HCl)_2PtCl_4$.

Giebt man zu der salzsauren Lösung des Nitro-p-Chlorchinolins Platinchlorid hinzu, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich in concentrierter Salzsäure sehr schwierig, in verdünnter, namentlich beim Kochen, etwas leichter löst und sich beim Erkalten in feinen, gelbroten, wasserfreien Kryställchen wieder ausscheidet.

Platinbestimmung. 0,4045 gr des Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0955 gr Pt oder 23,60 % Pt; der obigen Formel entsprechen 23,57 % Pt.

Darstellung und Eigenschaften des ortho-Chlorchinolins und einiger seiner Derivate.

Das

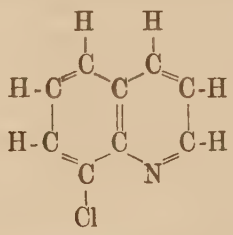
ortho-Chlorchinolin,

C_9H_6NCl,

wurde in der gleichen Weise dargestellt und gereinigt, wie

die meta- und para-Verbindung; die Ausbeute blieb jedoch beträchtlich hinter der bei den beiden Isomeren erzielten zurück, weil beim Erhitzen von o-Chloranilin, dessen Gewinnung weiter oben[1]) schon beschrieben worden ist, mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol, die Reaction sehr plötzlich eintritt, und dabei so heftig verläuft, dass ein Teil der Base unter Bildung harzartiger Producte zersetzt wird.

Das aus dem Dichromat abgeschiedene o-Chlorchinolin, dem seiner Entstehung zufolge die durch die Formel



ausgedrückte Constitution zukommt, bildet in reinem Zustand eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem Chinolingeruch, welche sich am Licht und an der Luft bald dunkel färbt; es siedet zwischen 284° und 286° und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ist das o-Chlorchinolin fast unlöslich, von Aether, Alkohol, Benzol etc. wird es leicht aufgenommen. Sein specifisches Gewicht wurde bei 16°,6 zu 1,2754 und bei einer zweiten bei 16°,2 ausgeführten Bestimmung zu 1,2752 gefunden und beträgt danach im Mittel 1,2753.

In seinem sonstigen Verhalten ist es dem m- und p-Chlorchinolin sehr ähnlich, nur sind seine Derivate in den resp. Lösungsmitteln durchweg leichter löslich, als die der beiden Isomeren.

Die Reinheit des Körpers wurde durch eine Chlorbestimmung controlliert:

0,2602 gr Substanz lieferten nach der Methode von Carius

---

1) Diese Abhandlung S. 58.

0,2258 gr AgCl entsprechend 0,055837 gr oder 21,46% Cl, während der Formel C_9H_6NCl 21,68% Cl entsprechen.

Eine vollständige Analyse wurde bei dem weiter unten[1]) beschriebenen dichromsauren Salz durchgeführt, welches zur Reindarstellung der Base diente.

Das o-Chlorchinolin vereinigt sich mit Säuren zu gut krystallisierenden Salzen, welche sich durch eine merkwürdige Flachheit der Formen auszeichnen.

Salzsaures-o-Chlorchinolin.

$C_9H_6NCl, HCl + 2\,aq.$

Dieses in Wasser und Salzsäure sehr leicht lösliche Salz krystallisiert erst nach fast vollständigem Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure im Vacuum; man erhält es in feinen, weissen, glänzenden Blättchen, welche den Ergebnissen der Analyse zu Folge zwei Molekeln Krystallwasser enthalten. Eine direkte Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, weil sich das Salz schon bei 70°—80° unter Entwicklung eines starken Chinolin-Geruches zu zersetzen beginnt; beim Erhitzen im Capillarrohr erweicht das Salz bei etwa 70° und ist bei 100° teilweise geschmolzen; bei einer Temperatur von etwa 130° wird es unter Verlust seines Krystallwassers wieder fest, erweicht dann langsam bei höherm Erhitzen und schmilzt von Neuem bei 173°. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2188 gr Substanz gaben beim Verbrennen 0,3666 gr CO_2 und 0,099 gr H_2O, entsprechend 0,099982 gr C und 0,011 gr H.

Bei der Bestimmung des als Salzsäure vorhandenen Chlors wurden aus 0,237 gr des Salzes 0,1457 gr AgCl, entsprechend 0,0360302 gr Cl erhalten; bei einer zweiten Bestimmung lieferten 0,2568 gr Substanz 0,157 gr AgCl, entsprechend 0,038824 gr Cl.

---

1) Diese Abhandlung S. 75.

Berechnet für		Gefunden	
$C_9H_6NCl, HCl + 2H_2O$	I.	II.	III.
C = 45,76%	45,69%	—	—
H = 4,67%	5,03%	—	—
Cl = 15,03%	—	15,17%	15,11%.

o-Chlorchinolin-Platinchlorid.

$(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4 + 2aq.$

Mit Platinchlorid giebt die Lösung des salzsauren o-Chlorchinolins einen hellbraunen Niederschlag, der sich in kochender, verdünnter Salzsäure löst und daraus in flachen, bräunlich-gelben Nadeln, die 2 Molekeln Wasser enthalten, krystallisiert. Beim Erwärmen auf 100° wird das Salz wasserfrei und nimmt eine orangegelbe Farbe an.

I. Wasserbestimmung. 0,338 gr Substanz verloren beim Erwärmen 0,017 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	
H_2O = 4,66%	5,03%.

II. Platinbestimmung. 0,32 gr des getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,085 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_6NCl, HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 26,45%	26,56%.

Saures Schwefelsaures o-Chlorchinolin.

C_9H_6NCl, H_2SO_4.

Dieses Salz scheidet sich bei langsamem Zusatz von concentrierter Schwefelsäure zu einer alkokolischen Lösung des o-Chlorchinolins in kleinen, weissen, meist sternförmig vereinigten Tafeln aus, die bei 181° schmelzen und vorher schon zusammensintern; es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol und unlöslich in Aether.

Bei der Analyse wurden aus 0,3157 gr Substanz 0,2785 gr $BaSO_4$ erhalten, welche 0,11712 gr H_2SO_4 entsprechen.

Berechnet für C_9H_6NCl, H_2SO_4	Gefunden
$H_2SO_4 = 37{,}38\%$	37,09 %.

Dichromsaures o-Chlorchinolin.

$(C_9H_6NCl)_2H_2Cr_2O_7$.

Das saure chromsaure Salz, durch Kochen des rohen o-Chlorchinolins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gewonnen, bildet, aus Wasser unter Zusatz von Chromsäure umkrystallisiert, grosse rote, monokline Tafeln, welche die Krystallform des Epidot haben und dem Kaliumdichromat sehr ähnlich sind. In Wasser ist es etwas leichter löslich, als seine beiden Isomeren; der Unterschied in der Löslichkeit bei diesem Salz und dem aus p-Chlorchinolin, welches in reichlicher Menge als Nebenproduct entsteht, sobald man nicht von besonders reinem o-Chloranilin ausgeht, ist jedoch nicht so bedeutend, dass sich darauf eine leichte und vollständige Trennung beider Verbindungen gründen liesse. Die Analyse des Salzes führte zu nachstehenden Werten:

I. Verbrennung. 0,2477 gr Substanz ergaben 0,36075 gr CO_2 und 0,062 gr H_2O, entsprechend 0,098386 gr C und 0,006888 gr H.

II. Stickstoffbestimmung. 0,472 gr des lufttrocknen Salzes lieferten bei 750 mm Barometerstand und 14° C. 20,8 ccm oder 0,024147 gr N.

III. Chlorbestimmung. Aus 0,444 gr des Salzes wurde bei einer durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführten Bestimmung 0,2365 gr AgCl, entsprechend 0,5848 gr Cl erhalten.

IV. Chrombestimmung. 0,6115 gr der Verbindung hinterliessen beim Glühen 0,17 gr Cr_2O_3, entsprechend 0,11672 gr Cl.

		Berechnet	Gefunden
C_{18}	= 215,46	= 39,55 %	39,72 %
H_{14}	= 14,00	= 2,57 %	2,78 %
N_2	= 28,02	= 5,14 %	5,11 %
Cl_2	= 70,74	= 12,98 %	13,17 %
Cr_2	= 104,90	= 19,25 %	19,09 %
O_7	= 111,72	= 20,51 %	—
	544,84	100,00	

o-Chlorchinolinmethyljodid.

$C_9H_6NCl, CH_3J.$

Diese gut krystallisierende Verbindung wird in der beim meta- und para-Chlorchinolinmethyljodid angegebenen Weise dargestellt und gereinigt, nur ist in diesem Fall ein längeres Erhitzen der mit o-Chlorchinolin und Jodmethyl beschickten Röhren im Wasserbade nötig, weil die Bildung des Additionsproductes nicht so rasch von Statten geht, wie bei den zwei isomeren Basen. Das o-Chlorchinolinmethyljodid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in flachen, stark glänzenden, gelben Blättern, aus Wasser in grossen, gut ausgebildeten Tafeln, die von den beiden Lösungsmitteln leichter, als die p-Verbindung aufgenommen werden. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt es bei 160° unter starker Zersetzung.

Bei der Bestimmung des Jodgehaltes wurden aus 0,384 gr Substanz 0,2935 gr AgJ erhalten, welche 0,15858 gr J entsprechen.

Berechnet für $C_9H_6NCl, CH_3J.$	Gefunden
$J = 41{,}54\,\%$	$41{,}30\,\%$.

Durch Digerieren mit Chlorsilber wird die Verbindung leicht in das Chlorid umgewandelt, aus dessen mit Salzsäure angesäuerter Lösung sich auf Zusatz von Platinchlorid das

Platindoppelsalz

$(C_9H_6NCl, CH_3Cl)_2PtCl_4$

als orangegelber Niederschlag abscheidet, welcher aus heisser, verdünnter Salzsäure in feinen, gelbroten, flachen Nädelchen krystallisiert.

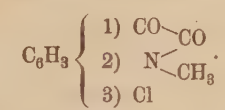
Platinbestimmung. Beim Glühen bis zum constanten Gewicht hinterliessen 0,313 gr des Salzes 0,0795 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_6NCl, CH_3Cl)_2PtCl_4$	
Pt = 25,48%	25,40%.

Oxydation des o-Chlorchinolinmethylchlorids.

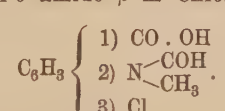
Das o-Chlorchinolinmethylchlorid liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, genau wie die meta- und para-Verbindung, neben einer Methylformyl-o-amidochlorbenzoësäure ein Isatinderivat, welches seiner Entstehung zu Folge anzusprechen ist als

Methylpseudo-β-m-Chlorisatin.



Die Verbindung lässt sich der schwach alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform entziehen und hinterbleibt, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, als rote, ölige Flüssigkeit; nach längerm Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator scheidet sich das Methylpseudochlorisatin in kleinen, roten Krystallen ab, welche durch Fliesspapier von der anhängenden Flüssigkeit befreit werden. Es ist in Wasser bedeutend leichter löslich als seine beiden Isomeren und schmilzt bei 55°; zu einer Analyse reichte die zu Gebote stehende, sehr geringe Menge der Substanz nicht aus.

Methylformyl-o-amido-β-m-Chlorbenzoësäure.



Diese Säure wird durch Zusatz von Salzsäure zu der mit Chloroform behandelten Lösung in Freiheit gesetzt und durch Ausschütteln mit grössern Mengen Aether isoliert;

durch Eindampfen ihrer Lösungen lässt sie sich, in Folge eintretender Verharzung, nicht gewinnen. Die Methylformyl-o-amido-β-m-Chlorbenzoësäure krystallisiert aus Aether in farblosen, flächenreichen, glänzenden Prismen, welche bei 162° klar schmelzen.

Eine Chlorbestimmung nach der Methode von Carius ausgeführt, lieferte aus 0,217 gr Substanz 0,145 gr AgCl, entsprechend 0,035857 gr Cl.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_3Cl\begin{cases}COOH\\N\begin{cases}COH\\CH_3\end{cases}\end{cases}$	
Cl = 16,61 %	16,52 %.

Nitro-o-Chlorchinolin.

$C_9H_5(NO_2)ClN$.

Auch aus dem o-Chlorchinolin entsteht beim Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäure, unter den bei der meta-Verbindung eingehaltenen Bedingungen, nur ein Mononitroderivat, welches aus heissem Alkohol in langen feinen, schwach gelblichen Nadeln anschiesst. Aus erwärmtem Aether, in dem die Verbindung ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert sie in langen, dünnen, stark lichtbrechenden, atlasglänzenden Nadeln. Beim Erhitzen auf 141°—142° schmilzt sie glatt, ohne Zersetzung, und erstarrt wieder gegen 130°.

Bei der Verbrennung wurden aus 0,2038 gr Substanz 0,3857 gr CO_2 und 0,0447 gr H_2O erhalten, welche 0,10519 gr C und 0,0049667 gr H entsprechen.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_5\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}N$	
C = 51,78 %	51,61 %
H = 2,40 %	2,43 %.

Nitro-o-Chlorchinolin-Platinchlorid.

$[C_9H_5(NO_2)ClN, HCl]_2PtCl_4$.

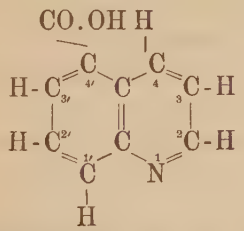
Das Nitro-o-Chlorchinolin löst sich leicht in concentrierter Salzsäure auf, und giebt, mit Platinchlorid versetzt,

einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, der durch Kochen mit viel Salzsäure in Lösung geht und nach dem Erkalten in kleinen, orangegelben, flachen Krystallen auskrystallisiert. Bei langsamer Verdunstung wird die Verbindung in grössern, orangefarbenen, monoklinen Prismen erhalten.

Die Platinbestimmung ergab aus 0,2973 gr Substanz 0,0698 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_5 \overset{NO_2}{Cl} N, HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 23,57 %	23,48 %.

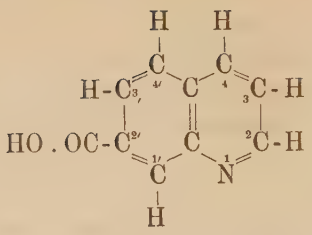
Wie schon in den einleitenden Bemerkungen angeführt wurde, kommt, nach der Ansicht von Schlosser und Skraup[1]), der m-Chinolincarbonsäure wahrscheinlich die Constitution zu:



und zwar besonders desshalb, weil sie, unter den drei Isomeren, mit Salzsäure die am leichtesten zersetzliche Verbindung eingeht, in Wasser am schwersten löslich ist und den höchsten Schmelzpunkt besitzt. Die meta-Säure bildet dann das Endglied, die ortho-Verbindung das Anfangsglied einer nach graduellen Verschiedenheiten der Eigenschaften geordneten Reihe von Verbindungen. Würde man der Säure dagegen die Formel

---

1) Monatshefte f. Chemie II. 537.



geben, so läge eine sprungweise Aenderung der Eigenschaften isomerer Verbindungen vor, die nach Schlosser und Skraup mit sonst bekannten Tatsachen schwer in Einklang zu bringen ist. Diese Ansicht findet eine weitere Stütze in dem Verhalten der ebenfalls von Skraup[1]) untersuchten, den Carbonsäuren entsprechenden Methylchinolinen (Toluchinoline), von denen die meta-Verbindung den höchsten, die ortho-Verbindung den niedrigsten Siedepunkt besitzt.

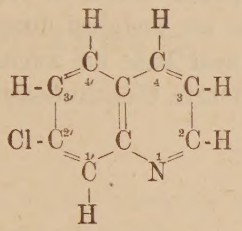
Die gleiche Regelmässigkeit hinsichtlich der Schmelzpunkte findet sich auch bei den Oxychinolinen; bei den Cyanchinolinen dagegen, bei denen die meta-Verbindung sich in die erwähnte m-Chinolincarbonsäure überführen lässt und ebenso bei den Amidochinolinen schmilzt die para-Verbindung am höchsten, die ortho-Verbindung am niedrigsten. Wie die zuletzt erwähnten Chinolinderivate verhalten sich auch die drei Chlorchinoline, wie aus nachstehender Zusammenstellung ihrer Eigenschaften ersichtlich ist.

Chlorchinolin	ortho	meta	para
Schmelzpunkt	flüssig	30°—32°	41°—42°
Siedepunkt	284°—286°	264°—266°	262°—263°

Bemerkenswert ist ferner, dass sich auch die bei den Methylchinolinen beobachtete Regelmässigkeit hinsichtlich

1) Monatshefte f. Chemie III. 385.

der Siedepunkte bei den Chlorchinolinen nicht findet; bei diesen besitzt im Gegenteil die ortho-Verbindung den höchsten, die para-Verbindung den niedrigsten Siedepunkt. Will man bei diesen isomeren Chlorderivaten die Annahme einer sprungweisen Aenderung der Eigenschaften vermeiden, so muss man dem m-Chlorchinolin die Formel



zuschreiben, der zu Folge es dann zwischen die ortho- und para-Verbindung zu stehen käme. Alle diese Hypothesen über die Constitution der erwähnten meta-Verbindungen sind jedoch, wie schon aus den beim m-Cyanchinolin und der daraus darstellbaren m-Chinolincarbonsäure zu Tage tretenden Widersprüchen hervorgeht, mit grosser Vorsicht aufzunehmen, besonders da diese Widersprüche, wie die nachstehende Tabelle zeigt, keine vereinzelten sind, sondern sich auch bei den Schmelzpunkten einiger besonders gut charakterisierten Derivate der Chlorchinoline wiederfinden.

	Chlorchinolin		Oxydationsproducte	
	Jodmethyl-additions-product	Nitroproduct	Methylpseudo-chlorisatin	Methylformyl-o-amidochlor-benzoësäure.
ortho	160°	141°—142°	55°	162°
meta	231°—232°	α 185°—186° β 120°—123°	191°	201°—202°
para	240°	126°—127°	153°—154°	120°—122°

Betrachtet man namentlich die nähern Derivate des Chlorchinolins, so zeigt sich, dass zwar die Schmelzpunkte

der Jodmethyladditionsprodukte mit der zuletzt angegebenen Constitutionsformel des m-Chlorchinolins in Einklang stehen; bei den Nitroverbindungen dagegen lässt sich nur unter Zugrundelegung des für das β-Nitro-m-Chlorchinolin gefundenen Schmelzpunktes eine nach abnehmenden Schmelzpunkten geordnete Reihe bilden, in der jedoch das Derivat des m-Chlorchinolins als Endglied fungiert, was nur dann möglich ist, wenn dieser Base die zweite, bei der m-Chinolincarbonsäure angeführte Constitutionsformel zukommt.

Inhalt.

Seite

Einleitung 5

I. Meta-Chlorchinolin 9

1) Darstellung des zur Gewinnung von m-Chlorchinolin erforderlichen Ausgangsmaterials 9

2) Darstellung des m-Chlorchinolins 11

3) Eigenschaften des m-Chlorchinolins 13

4) Salze des m-Chlorchinolins 16

5) Additionsproducte des m-Chlorchinolins und der Halogenalkyle 21

6) Substitutionsproducte des m-Chlorchinolins 25

a) Nitroverbindungen 25

b) Sulfonsäuren und Salze derselben 32

7) Oxydation des m-Chlorchinolinmethylchlorids 43

a) Methylformyl-o-amidochlorbenzoësäure und Derivate derselben 48

b) Methylpseudochlorisatin 52

II. Para- und ortho-Chlorchinolin 57

1) Darstellung der zur Gewinnung von p- und o-Chlorchinolin nötigen Chloraniline 57

2) Darstellung und Eigenschaften des p-Chlorchinolins und einiger seiner Derivate 59

a) Para-Chlorchinolin 59

b) Salze des p-Chlorchinolins 60

c) Methyljodidadditionsproduct 64

d) Oxydation des p-Chlorchinolinmethylchlorids . . . 64

e) Tetrahydro-p-Chlorchinolin 67

f) Nitro-p-Chlorchinolin 70

3) Darstellung und Eigenschaften des o-Chlorchinolins und einiger seiner Derivate 71

a) Ortho-Chlorchinolin 71
b) Salze des o-Chlorchinolins 73
c) Methyljodidadditionsproduct 76
d) Oxydation des o-Chlorchinolinmethylchlorids . . . 77
e) Nitro-o-Chlorchinolin 78
Schlussbetrachtung 79